

Ueber

sogenannte animalische und vegetabilische

Proteinstoffe

von

DR. AUGUST BRITTNER.

Gekrönte Preisschrift.

München.

Kgl. Hofbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

1871.

Chem. 45 n

Brüthner

soeben mit demselben und von ihm

Proteinstoffe

von

Dr. August Reittner.

Verlag von

München.

Kgl. Hofbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

1871

Ueber

sogenannte animalische und vegetabilische

Proteinstoffe

von

DR. AUGUST BRITTNER.

Gekrönte Preisschrift.

München.

Kgl. Hofbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

1871.

Seinem hochverehrten Lehrer

Professor Dr. August Vogel

als geringes Zeichen seiner Dankbarkeit

gewidmet.

Seinem hochverehrten Lehrer

Professor Dr. August Vogel

als geringes Zeichen seiner Dankbarkeit

Gewidmet

Die hohe philosophische Fakultät der Münchener Universität stellte für das Studienjahr 1870/71 folgende Preis-
aufgabe:

„Es ist sehr wahrscheinlich, dass die eiweissartigen Körper des animalischen Organismus, sogenannte Proteinstoffe, nur als Modificationen der in dem vegetabilischen Organismus schon erzeugten eiweissartigen Stoffe betrachtet werden dürfen. Die Fakultät wünscht daher eine Zusammenstellung der Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Thier- und Pflanzenproteinstoffe (Albumin, Casein, Fibrin), sowie kritische Sichtung und Erweiterung der bisherigen Angaben auf Grund eigener Untersuchung“.

Die hohe philosophische Fakultät der Universität
versteht sich für das Studium der
ausgebildet.

Es ist sehr wichtig, dass die
Körper der auszubildenden
Proseminar, nur als
veg. Abtheilung
stehen sollte, da
wünscht daher
Innenabtheilung und
Pflanzenabtheilung (Alten, Jungen, etc.)
wie kritische Sichtung und Erweiterung der
Angaben auf Grund eigener Untersuchung.

Die grosse Aehnlichkeit, welche jene thierische Substanzen, die wir jetzt unter der allgemeinen Bezeichnung „animalische Proteinstoffe“ zusammenzustellen pflegen, zeigen, wurde schon vor langer Zeit beobachtet. Müller hat im Anfang der dreissiger Jahre zuerst jene Substanzen unter dem Namen der „eiweissartigen“ zusammengefasst.

Später kam man allmählig zur Einsicht, dass auch im Pflanzenreich den genannten thierischen Substanzen analoge Körper in ausgedehnter Verbreitung und als Stoffe von höchster Bedeutung für das vegetabilische Leben auftreten. Die entscheidendsten Anhaltspunkte zu dieser Erkenntniss lieferte offenbar J. v. Liebig durch seine berühmte Abhandlung*), worin er auf das Verhältniss der stickstoffhaltigen animalischen Nahrungsmittel zu einander und zu den stickstoffhaltigen vegetabilischen Nahrungsmitteln aufmerksam machte, und durch eine Reihe von Versuchen nachwies, dass einerseits Thier-Albumin, Thier-Fibrin, und Thier-Casein einerlei Zusammensetzung besitzen, dass sie das nämliche Verhältniss an organischen Elementen besitzen, und daher in ihrer chemischen Natur so nahe übereinstimmen, dass man sie als wesentlich gleiche Stoffe ansehen kann; andererseits, dass eben diese thierischen Substanzen in ihrer Zusammensetzung vollkommene Uebereinstimmung mit den stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen des Pflanzenreichs

*) Annalen der Chemie und Pharmacie von J. v. Liebig und Fr. Wöhler, Bd. 39 pag. 129.

zeigen, wesshalb der grosse Forscher mit sicherem Blicke dann auch als identisch neben einander stellte: das pflanzliche und thierische Eiweiss, (Pflanzen- und Thier-Albumin) den Kleber und den thierischen Faserstoff (Pflanzen- und Thier-Fibrin), das Legumin und den Käsestoff (Pflanzen- und Thier-Casein).

Hierdurch war die Scheidewand gefallen, die bis dahin zwischen vegetabilischer und animalischer Nahrung bestand, und ein tieferer Blick in die Ernährungsverhältnisse geöffnet: die Ernährung der Thiere mit vegetabilischer Nahrung hat gleichsam den wunderbar geheimnissvollen Schleier gelüftet, welcher bis dahin ihre innere Wesenheit unserem Auge verhüllte. Und so ist denn jene Arbeit als eine grosse That der Wissenschaft zu betrachten, welche dem obersten Grundsatz aller Naturforschung „rerum cognoscere causas“ in nie erreichter Weise Rechnung getragen; und unumwunden möchte ich behaupten, dass eben diese That das Fundament gelegt hat, auf welchem allmählig das Gebäude der chemischen Physiologie aufgebaut ward.

Nachdem einmal Bahn gebrochen, musste das Bestreben nahe liegen, das Gemeinschaftliche in den Eigenschaften aller dieser thierischen und pflanzlichen Stoffe zu erklären. Mulder versuchte darzuthun, dass in denselben eine allen gemeinsame quaternäre Elementengruppe enthalten sei, die er wegen ihrer ausserordentlichen Wichtigkeit für das materielle Leben „Protein“ nannte (von *πρῶτος*, der erste, wichtigste, oder auch von *πρωτεύω*, ich nehme den ersten Platz ein).

J. v. Liebig dagegen wies darauf hin, dass alle einzelnen Organe und festen Gebilde des thierischen Körpers sowie die bildsamen Stoffe im Blut (mit Ausnahme des Fettes) nichts Anderes sind als Proteinverbindungen, dass ferner der thierische Organismus sich die Proteinverbindungen aus andern Stoffen nicht zu bilden vermag, sondern dass ihm diese als solche schon in der Nahrung geboten werden müssen, und dass also der thierische Organismus der stickstoffhaltigen Nährstoffe bedarf, und sie verwendet zur Her-

stellung seiner Organe und bildsamen Stoffe, und nennt sie deshalb auch in diesem Sinn geradezu „die plastischen Nährstoffe“.

Bedenken wir ferner, dass der Organismus nicht nur der organischen, sondern auch gewisser unorganischer Stoffe bedarf, um seine Körpertheile bilden zu können, so brauchen wir uns nur an die chemische Analyse zu wenden, die uns belehrt, dass alle stickstoffhaltigen Nährstoffe stets die wichtigsten anorganischen Stoffe als Begleiter haben. Somit ist denn auch durch sie dem Organismus Alles geboten, was er bedarf. Sie können daher mit Recht auf den Namen „plastische Nährstoffe“ Anspruch machen.

Dass letzterer Benennung vor der Mulder'schen der Vorzug gebührt, unterliegt wohl keinem Zweifel mehr, nachdem die ganze Proteintheorie Mulders in ihrem Fundament erschüttert wurde, indem durch J. v. Liebig und Lasowsky nachgewiesen wurde, dass die Darstellung eines schwefelfreien, aber sonst unzersetzten Proteins, des vermeintlichen quaternären Radikals der Proteinstoffe, überhaupt nicht möglich sei. Als Mulder nochmals versuchte, seine Proteintheorie zu retten, indem er eine andere Bereitungsweise von Protein angab, wurde von Fleitmann gezeigt, dass auch nach der von Mulder zuletzt für Protein angegebenen Darstellungsmethode solches nicht zu erhalten ist, sondern dass das auf diese Weise erhaltene Präparat noch Schwefel enthalte*).

Da also bis jetzt das Protein nur als eine nahezu unhaltbare Hypothese besteht, indem seine wirkliche Existenz keineswegs erwiesen ist, so kann auch die Bezeichnung „Proteinkörper“ nicht ferner mehr als entsprechend betrachtet werden, und es muss somit die Benennung „plastische Nährstoffe“ jener Mulder'schen Nomenclatur entschieden vorgezogen werden.

Die Frage über die Ursache der allgemeinen Ueber-

*) Annalen der Chemie u. Pharmacie von J. v. Liebig und Fr. Wöhler, Jahrg. 1847, Bd. 61, pag. 121.

einstimmung sowie andererseits der speziellen Unterschiede der sogenannten Proteinkörper ist heutzutage noch nicht vollgültig entschieden. Gewiss liegt die Ursache der noch bestehenden Schwankungen in den eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche sich den Untersuchungen dieser Stoffe entgegenstellen. Die meisten von ihnen krystallisiren nicht, und lassen sich nur sehr schwer rein erhalten; überall treten sie mit Säuren, zum Theil auch mit Basen verbunden auf. Ferner sind sie leicht veränderlich, ihre wahre Zusammensetzung, ihr Atomgewicht ist schwieriger auszumitteln, als diess bei vielen andern Substanzen der Fall ist, da sie meist sehr zusammengesetzt sind, daher geringe Beobachtungsfehler bei den Analysen derselben viel grössere Fehler bedingen als anderswo. Ferner fehlt es an der Controle für ihre aus der Elementaranalyse berechneten Formeln, da sich ihre Sättigungscapazität bis jetzt nur ziemlich unsicher bestimmen liess. Sie vereinigen sich nämlich mit den gewöhnlich zur Atomgewichtsbestimmung gewählten Stoffen entweder gar nicht oder in sehr vielerlei Verhältnissen, so dass es kaum zu unterscheiden ist, welches wohl die neutrale Verbindung ist.

In Hinsicht darauf, dass das genauere Studium der sogenannten Proteinkörper sowohl für die Chemie, als auch für die Physiologie und praktische Medizin von der grössten Wichtigkeit ist, aber auch in der Ueberzeugung von der Schwierigkeit dieses Gegenstandes wünscht die hohe philosophische Fakultät durch vorliegende Arbeit einen Beitrag zur näheren Kenntniss desselben, den meine jungen, schwachen Kräfte freilich nur in geringem Grad zu liefern fähig sind. Denn nur jahrelange mühsame Untersuchungen wären im Stande, uns zu einer bestimmten Erkenntniss über die räthselhafte Natur der sogenannten Proteinkörper zu führen. Es ist nur der Gedanke, dass jeder auch noch so geringe Beitrag doch wenigstens Anlass zu weiteren Untersuchungen und in so fern einen weiteren Schritt zur endlichen wahren Erkenntniss bieten mag, welcher mich ermuthigt, meine auf dem Wege des Experimentes gewonnenen Resultate dem

einer jugendlichen Bestrebung wohlwollenden Urtheil der hohen Fakultät zu unterbreiten.

Es folgt nun eine Zusammenstellung:

I. der Darstellungsmethoden,

II. der Eigenschaften der sogenannten Thier- und Pflanzenproteinstoffe, woran sich die Resultate einiger neuer selbstständiger Untersuchungen reihen.

I.

Die ältesten Methoden der Darstellung sind ohne Zweifel folgende, die dem „Lehrbuch der Chemie von Zimmermann,“ das bereits im Jahr 1755 erschien, entnommen sind: Es wurden hier die Theile des menschlichen Blutes in „harte und feste,“ und in „dünne und flüssige“ unterschieden. Die harten und festen erhielt man, wenn das Blut auf einem Teller gelassen an einem warmen Ort getrocknet wurde. Offenbar ist diess eine Darstellung von Fibrin, die jedoch auf Reinheit nicht den geringsten Anspruch machen darf. Das Vorhandensein von Albumin im Blut war damals noch nicht bekannt.

In demselben Werk finden wir eine Bereitungsweise von Casein: „Die Acida coaguliren die Milch, der spiritus vini coagulirt sie auch; ist aber Zucker darin, so thut er es nicht so leicht.“

Bei diesen Darstellungsmethoden ist auf das Befreien der erhaltenen Körper von dem anhängenden Fett und von den sie begleitenden Salzen und sonstigen fremden Substanzen keine Rücksicht genommen, woraus folgt, dass man damals diese Verunreinigungen noch nicht kannte. Ueberhaupt beschäftigte man sich erst seit den letzten 50 Jahren mit dem eigentlichen Studium der sogenannten Proteinstoffe, und es gehört daher ihre Geschichte der neueren Zeit an. Wie schon erwähnt gebührt J. v. Liebig das hohe Verdienst, in der Erforschung der thierischen Substanzen durch Entdeckung und Einführung der sichersten analytischen Me-

thoden Bahn gebrochen, und so die Zusammensetzung der Hauptbestandtheile des Thierkörpers festgestellt zu haben.

Nach vielen Versuchen, die Müller anstellte, das Fibrin des Blutes rein darzustellen, zeigte sich ihm folgender als der leichteste und sicherste*): „Um mit reinem Blut zu experimentiren, muss man dasselbe auf dem blosgestellten und durchschnittenen Herzen austräufeln lassen auf ein Filter von gewöhnlichem weissen Filtrirpapier, das vorher mit Wasser benetzt ward. Es läuft dann ein meist farbloses oder nur wenig röthliches, mit Wasser verdünntes Serum ab, wenn man das eingegossene frische Blut schnell mit ebensoviel Wasser versetzt hat; wendet man Zuckerwasser an (1 Th. Zucker auf 200 Th. und mehr Wasser), so wird während der Filtration gar kein Blutroth aufgelöst, und das durchgehende ist völlig farblos. Unter dem Mikroskop entdeckt man keine Spur von Kügelchen darin, aber innerhalb weniger Minuten entsteht in diesem klaren Serum ein wasserhelles Coagulum, so klar und durchsichtig, dass man es nach seiner Bildung nicht einmal bemerkt, wenn man es nicht mit einer Nadel aus der Flüssigkeit hervorzieht. Auf diese Weise erhält man Faserstoff von Blut im reinsten Zustand, wie er bisher nicht dargestellt werden konnte. Es kommt sehr darauf an, ein passendes Filtrirpapier zu treffen, ist es nämlich zu dünn, so gehen einige Blutkörperchen mit durch's Filter, die man bei mikroskopischer Untersuchung in dem klaren farblosen Coagulum findet.“

Die bis zum Jahre 1832 angegebenen Darstellungsmethoden für Albumin, Fibrin, Casein, wie solche in den verschiedensten Lehr- und Handbüchern jener Zeit**) mit geringen Abweichungen aufgeführt werden, entsprechen noch nicht den Anforderungen, welche die exakte Experimentalforschung unserer Tage für die Herstellung vollkommen reiner Präparate verlangt. Jene Darstellungsmethoden wer-

*) Annalen d. Pharm. von J. v. Liebig u. A., Bd. 8, p. 246.

**) Scholz, Lehrbuch d. Chemie, 1825; Vogel, Lehrbuch d. Chemie, 1832 u. a.

den im Folgenden nur kurz erwähnt, um das historische Bild unseres Gegenstandes zu vervollständigen und anschaulich zu machen.

Albumin wird im festen Zustand rein erhalten, wenn man frisches Eiweiss von Hühnereiern mit 12 Theilen Alkohol vermenzt, welcher sich vorzüglich des Wassers bemächtigt, und den Eiweissstoff in weissen Flocken zurücklässt, welche letztere alsdann mit vielem kalten Wasser gewaschen werden.

Man kann auch nach einer andern Angabe das Eiweiss bei $+ 100^{\circ}$ coaguliren lassen, und das Geronnene mit vielem Wasser waschen.

Das Fibrin lässt sich darstellen, wenn man das aus der Ader fliessende noch warme Blut bis zum Erkalten mit Birkenreisern umrührt, und die dadurch ausgeschiedenen Fasern so lange mit kaltem Wasser wäscht, bis dieses nicht mehr davon gefärbt wird; oder wenn man fein gehacktes Muskelfleisch in einem Mörser wiederholt mit stets neu hinzugesetztem kaltem Wasser reibt, bis der ausgepresste Rückstand ganz farblos erscheint.

Um den Käsestoff von der abgerahmten Milch zu trennen, vermenzt Berzelius die Milch mit verdünnter Schwefelsäure, welche sich beim Erwärmen mit dem Käsestoffe verbindet, und damit als ein weisses Coagulum zu Boden fällt. Letzteres zerreibt er mit Wasser und befreit es durch wiederholtes Waschen mit Wasser von der adhärennden Molke, vermenzt es dann innigst mit kohlensaurem Baryt und Wasser, und digerirt. Die mit dem Käsestoff verbundene Schwefelsäure geht zum Baryt über und bildet ein unlösliches Salz, während der dadurch frei gewordene Käsestoff sich in Wasser auflöst und alsdann von der Butter und dem schwefelsauren Baryt durch Filtriren getrennt werden kann. Die filtrirte Flüssigkeit überzieht sich beim Abdampfen mit einer weissen Haut, und es bleibt der Käsestoff zuletzt als eine gelbliche Masse zurück.

Auch eine frühere Darstellungsmethode von Pflanzen-Eiweiss und Pflanzen-Fibrin möge hier noch erwähnt wer-

den: Man macht Weizenmehl mit kaltem Wasser zu einem Teig an, knetet und wascht diesen in der flachen Hand oder in eine Serviette gebunden unter einem feinen Strahl von Wasser so lange, bis das Wasser nicht mehr milchig davon abläuft. Alsdann bleibt der Kleber zurück, und aus der abgelaufenen milchigen Flüssigkeit legt sich die Stärke bald zu Boden, und etwas Eiweissstoff, sowie Zucker bleiben in der Auflösung, aus welchen man durch Erhitzen den Eiweissstoff coaguliren lassen kann. Wird der zurückbleibende Kleber so lange mit kochendem Weingeist behandelt, bis dieser nichts mehr davon auflöst, so wird er in zwei Theile zerlegt, wovon sich der eine in Alkohol auflöst und der andere nach der Behandlung mit Alkohol zurückbleibt.

Diesen letzteren in Alkohol unlöslichen Theil betrachtete man damals als Pflanzeneiweiss, und von dem Chemiker Taddei ward er mit dem Namen „Zymom“ (von *ζυμη*, Hefe) belegt. Doch ist diese Substanz nichts anderes als Pflanzen-Fibrin, das man damals (um das Jahr 1832) noch nicht kannte.

Das Legumin, das von Braconnot seinen Namen erhielt, und auch von diesem Chemiker zuerst als dem Käsestoff analog erkannt wurde, erhält man, wenn man das mit warmem Wasser versetzte Erbsenmehl zu Brei zerreibt, diesen durch ein Haarsieb drückt, und die durchgelaufene Flüssigkeit absetzen lässt. Aus der abgegossenen, trübe bleibenden Flüssigkeit wird das Legumin durch verdünnte Salpetersäure niedergeschlagen, oder es setzt sich bei grösserer Verdünnung mit Wasser nach 24 Stunden von selbst ab.

Bei den nun folgenden Bearbeitern der sogenannten Proteinstoffe tritt schon der Modus exakter chemischer Forschung mehr und mehr hervor.

Von Lassaigne wurde vegetabilisches Eiweiss dargestellt, indem er das Mark von zerriebenen und stark ausgepressten süssen Mandeln mit kaltem destillirtem Wasser behandelte.

Mulder erhält Fibrin aus arteriellem Blut*), indem er das durch Schlagen des Blutes ausgeschiedene Fibrin mit Wasser vollkommen farblos auswusch und darauf wiederholt mit Alkohol auszog. Diese Behandlung mit Alkohol nahm Mulder vor, um das Fibrin von dem anhängenden Fett zu befreien. Er war also der Erste, welcher die Beimengung des Fettes beobachtete und dasselbe beseitigte, auf welchen Umstand bei allen späteren Darstellungsmethoden Rücksicht genommen ward. Von demselben Chemiker wurde**) Eiweissstoff in der Weise dargestellt, dass er das Weisse von frischen Eiern mit kaltem Wasser rieb und vermengte, und dann eine Stunde zum Klären hinsetzte. Auf diese Weise befreite er das Albumin von den Zellen, welche dasselbe einschliessen; dieselben fallen zu Boden, während das Albumin gelöst bleibt. Die Auflösung, durch das Filtrum von den Zellen und Fasern befreit, wurde zur Coagulation des Eiweissstoffes gekocht. Das coagulirte Albumin wurde in ein Cylinderglas gethan, fein zertheilt, mit kaltem Wasser übergossen und umgerührt; nachdem es gesunken war, wurde das Wasser abgegossen und diess einige Mal wiederholt. Danach wurde das Albumin zur Trockne abgedampft, fein zerrieben, mit Alkohol ausgezogen und getrocknet.

Auch Dr. Julius Vogel veröffentlicht***) Darstellungsmethoden von Albumin, Fibrin und Casein. Er war der Erste, der Eieralbumin im uncoagulirten, in Wasser löslichen Zustand bereitete, indem er das Weisse von hart gekochten Hühnereiern sorgfältig von dem äussern Häutchen und etwa anhängenden Theilen des Dotters befreite, es dann in kleine Stücke zerschnitt, und diese mehrere Tage mit Wasser auswusch, bis dieses Nichts mehr auszog. Es wurde dann zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Zimmerwärme getrocknet. Nach einigen Tagen war es hart und spröde

*) Annalen d. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 24, p. 257.

**) Ibid. p. 261.

***) Annalen d. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 30, p. 22.

geworden, blassgelb, durchscheinend, ja fast durchsichtig, dem Aussehen nach arabischem Gummi vollkommen ähnlich. Es wurde nun zu einem feinen Pulver zerrieben und im Wasserbad bei einer Temperatur von 100° C. noch weiter ausgetrocknet. Das so getrocknete und gepulverte Eiweiss wurde mehrmals mit Aether digerirt, um alles Fett daraus zu entfernen. „Da man indess,“ fügt Dr. J. Vogel hinzu,*) „nicht sicher sein kann, ob das Eiweiss, welches man auf diese Weise erhält, wirklich ein chemisch reiner Körper ist, so sah ich mich nach einer andern Methode um, es so rein als möglich darzustellen. Die folgende schien das Gewünschte zu leisten: Eiweiss von gekochten Hühnereiern mit Wasser wohl ausgewaschen wurde in verdünnter Kalilauge aufgelöst. Es löste sich leicht. Die filtrirte Lösung wurde mit Schwefelsäure übersättigt und dadurch das Eiweiss als ein zartes Magma von rein weisser Farbe niedergeschlagen. Die Masse wurde auf ein Filtrum gebracht und mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirte und auf dem Platinblech verdampft nach dem Glühen keinen Rückstand hinterliess. Diess Auswaschen erfordert ziemlich lange Zeit: man erleichtert sich die Arbeit, wenn man die Masse manchmal mit destillirtem Wasser anrührt und damit einige Zeit digerirt. Das ausgewaschene Eiweiss wurde im Wasserbad bei 100° getrocknet. Das so dargestellte Eiweiss enthält keine Schwefelsäure mehr.“

J. Vogel's Darstellung von Fibrin geschah in folgender Weise: Er bediente sich des Ochsenblutes. Dasselbe wurde geschlagen, der in feinen Fasern und Fäden geronnene Faserstoff so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses ungefärbt ablief. Der so gereinigte Faserstoff hat eine bläulich-weiße Farbe wie abgerahmte Milch. Er wurde getrocknet, erst bei gewöhnlicher Zimmerwärme zwischen Fliesspapier,

*) Annalen d. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 30, pag. 25.

dann bei 100° im Wasserbad, fein gepulvert, mehrmals mit Aether ausgezogen, dann wieder getrocknet.

Casein stellte derselbe Chemiker nach der bereits pag. 14 angeführten Methode von Berzelius dar, nur mit dem Unterschied, dass er statt gewöhnlicher Milch Buttermilch anwandte, da nämlich das in grosser Menge in der gewöhnlichen Milch enthaltene Fett das Auswaschen und Reinigen des Käsestoffes sehr erschwert, in der Buttermilch dagegen der grösste Theil der Butter besser und vollständiger als es durch blosses Abrahmen geschehen kann, entfernt ist.

Mulder gibt*) als eine Verbesserung der Darstellungsmethode von ganz reinem Fibrin an, dass man, um ganz reines von Hematin freies Fibrin zu erhalten, am Besten das gut gewaschene Fibrin mit Alkohol, der etwas Ammoniak enthält, auszieht. Dieser löst das durch blosses Waschen sehr schwer zu entfernende Hematin auf. Das Ammoniak verjagt man dann durch Verdampfen.

Auch Berzelius hat uns mehrere Darstellungsmethoden der genannten thierischen Substanzen angegeben**). Nach ihm wird coagulirtes Albumin auf die Weise erhalten, dass man Eiweiss oder Blutwasser zwischen + 70° und 80° erhitzt, so dass sie erstarren, und darauf die Masse in einem Mörser mit kaltem Wasser zerreibt und nach einander mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether auslaugt.

Eine andere Bereitungsmethode nach Berzelius besteht darin, dass man aus der albuminösen Flüssigkeit durch verdünnte Salzsäure salzsaures Albumin ausfällt, den Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser von der Mutterlauge befreit, ihn darauf mit so viel kaltem Wasser versetzt, dass er sich darin auflöst, und nun diese Lösung von salzsaurem Albumin mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, wohl ausgewaschen, ge-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 36, pag. 70.

**) Lehrbuch der Chemie von Berzelius III. Aufl. Bd. 9, p. 35.

trocknet, und zuletzt durch Auskochen mit Alkohol von Fett befreit.

Auch erhält es Berzelius aus dem unlöslichen schwefelsauren Albumin, indem er dieses mit Wasser und kohlen-saurem Ammoniak anrührt, bis es alkalisch reagirt, dann filtrirt und auswascht.

Zur Darstellung von reinem Fibrin gibt Berzelius zwei Methoden an. Nach der einen bedient man sich des Blutkuchens, den man in möglichst dünnen Scheiben schneidet und diese so lange mit Wasser auslaugt, als neue Mengen davon im Verlauf von einigen Stunden noch gefärbt werden. Da jedoch der letzte Rest von Blutroth schwer vollkommen auszuziehen ist, so führt Berzelius eine zweite Methode an, nach welcher das Fibrin leichter rein erhalten wird. Die Klumpen, welche sich aus Blut beim Quirlen mit einem Stock oder einem Quirl absetzen, nimmt man von Zeit zu Zeit heraus und legt sie in kaltes Wasser. Nachdem alles Fibrin gesammelt ist, knetet man es zwischen den Fingern in kaltem Wasser mit der Vorsicht, dass es sich nicht zu dichten Massen zusammenfilze. Wenn das Wasser nicht mehr dadurch gefärbt wird, breitet man es auf ein Stück Leinen aus und bindet dieses über ein hohes mit Wasser gefülltes Gefäß, so dass das Fibrin dicht unter der Oberfläche des Wassers zu liegen kommt, und lässt es so 24 Stunden lang an einem kühlen Ort stehen. Nach Verlauf dieser Zeit findet man das Wasser auf dem Boden gewöhnlich Blassroth, von einer Portion Blutroth, die es ausgezogen, und die sich allmählig in dem reineren Wasser zu Boden gesenkt hat. Nun wird das Fibrin herausgenommen, mit Alkohol behandelt, der zuerst Wasser und dann, nachdem er abgegossen und neue Portionen davon aufgegossen worden sind, Fett auszieht, dessen in dem Blut aufgeschlemmte Theile beim Coaguliren von dem Fibrin umschlossen worden waren. Das Fibrin wird mit Alkohol ausgekocht, so lange dieser noch Fett auszieht, was sich dadurch zeigt, dass er beim Verdünnen mit Wasser opalisirend wird. Zuletzt wird es einige-mal mit Aether behandelt, und darauf getrocknet.

Da eine Lösung von Casein, das nach der p. 14 angegebenen Berzelius'schen Methode dargestellt wird, leicht ein wenig mit demselben verbundenen Kalk oder Baryt enthalten kann, die sie von dem zur Abscheidung der Säure angewandten kohlensauren Erdsalze aufgenommen hat, so gibt Berzelius später als eine Verbesserung dieser seiner Methode an, statt kohlensauren Baryt: kohlensaures Bleioxyd anzuwenden, und hierauf das aufgelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden.

Eine andere Darstellungsmethode von Casein erwähnt Berzelius, nach der man nämlich abgerahmte Milch mit Alkohol fällt, den Niederschlag mit Spiritus wäscht, die ausgepresste Masse mit Aether schüttelt, um daraus Fett aus-zuziehen, und sie darauf in warmem Wasser löst.

Pflanzen-Albumin stellt Berzelius in folgender Weise dar*): Wird Weizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig angemacht, in ein leinenes Tuch gebracht und dieses oben dicht zugebunden, so dass es einen Beutel bildet, und dieser hierauf unter Wasser so lange geknetet, als letzteres noch davon milchig wird, so bleibt zuletzt in dem Tuche eine graue, zusammenhängende, elastische, klebrige Masse zurück, welche hauptsächlich aus einem Gemenge von Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss besteht. Um diese von einander zu trennen, wird die Masse mit kochendem Alkohol behandelt, so lange als dieser noch kochend heiss filtrirt, sich beim Erkalten trübt. Er löst dabei den Pflanzenleim auf und lässt das Pflanzeneiweiss zurück.

Diess ist nicht wie Berzelius glaubt, eine Darstellungsmethode von Pflanzen-Albumin, sondern von Pflanzen-Fibrin, da ja durch längeres Kneten eines Teiges von Weizenmehl unter Wasser so ziemlich alles Pflanzen-Albumin durch das Wasser in Lösung geht, während Pflanzen-Fibrin gemengt mit Leim ungelöst bleiben, die man dann durch kochenden Alkohol trennt, wobei Fibrin ungelöst bleibt, während der Leim gelöst wird.

*) Lehrb. d. Chem. v. Berzelius III. Aufl. Bd. VI. p. 449.

Braconnot gibt *) folgende Methode zur Darstellung von Thier-Casein an: Geronnener oder weisser Käse, wie man ihn auf unsern Märkten findet, wurde eine Zeit lang der Kochhitze ausgesetzt. Er zog sich beträchtlich zusammen zu einer klebrigen, elastischen Masse, die in einer grossen Menge Flüssigkeit schwamm, woraus Pottasche phosphorsauren Kalk niederschlug, sowie eine kleine Quantität Casein. Diese elastische Masse wurde in kochendem Wasser gut gewaschen, um sie von jeder sauren Flüssigkeit zu befreien. Sie ist nun eine Verbindung von Casein mit Essig- und Milchsäure, welche zertheilt alsdann mit krystallisirtem Bicarbonat und einer hinreichenden Menge Wasser erwärmt wurde. Die Lösung fand mit Aufbrausen statt, und man erhielt nun eine schleimige Flüssigkeit von üblem Geschmack, die sehr deutlich blaues Lackmuspapier röthete. Sie wurde verdunstet, indem man sie in beständiger Bewegung erhielt, nicht nur um das Abdampfen zu begünstigen und die Bildung schleimiger Häutchen auf der Oberfläche zu verhindern, sondern auch um die Masse vor einer zu starken Einwirkung der Wärme auf dem Boden des Gefässes zu schützen. Es blieb ein Klumpen zurück, der, als er zu erkalten anfang, fest wurde und sich zwischen den Fingern zu Membranen ziehen liess, die auf einem Haarsieb der Luft ausgesetzt wurden, um sie zu trocknen. Diese Masse betrachtete Braconnot als eine Verbindung von Casein mit Pottasche, die noch Butter und eine kleine Quantität essigsaures und milchsaures Kali enthielt, Salze, welche die Grundbestandtheile der Milch ausmachen. Auf die beschriebene Weise getrocknet ist die Masse in kaltem und heissem Wasser löslich.

Diese Darstellung macht jedoch, wie Braconnot selbst zugibt, auf Reinheit keinen Anspruch. Zur Reindarstellung gibt er daher folgende Massregeln: Nachdem man das oben besprochene lösliche Casein in heissem Wasser gelöst hat, überlässt man die Flüssigkeit sich selbst in einem Trichter,

*) Ann. d. Chim. et de Phys. par Gay-Lussac et Arago; T. 43, pag. 338.

dessen Röhre verstopft ist, damit sich darin eine Rahmschicht abscheide, die sich auf der Oberfläche sammelt. Man bringt hierauf eine kleine Menge Schwefelsäure hinzu, welche ein Gerinnsel von schwefelsaurem Casein abscheidet. Dieser Niederschlag wird gut gewaschen; hierauf erhitzt man ihn mit Wasser und sehr wenig kohlensaurem Kali, das kaum hinreicht, um die ganze Masse aufzulösen; man erhält nun eine schleimige Flüssigkeit, die man in noch warmem Zustand höchstens mit dem gleichen Vol. Alkohol verdünnt. Es darf sich im Augenblick der Mischung kein Niederschlag bilden; ein solcher darf erst nach Verlauf von 24 Stunden erscheinen, und er nimmt die Butter auf, das schwefelsaure Kali und einen Theil des Caseins. Man bringt alsdann das Ganze auf Leinwand, woraus eine klare Flüssigkeit läuft, welche zur Trockne verdampft eine vollkommen durchsichtige Masse zurücklässt, die blaues Lackmuspapier röthet. Diese Masse betrachtet Braconnot als Casein oder „Käsesäure“, die zur Genüge der Reinheit nahe kommt, obgleich er gesteht, dass dieselbe nach dem Verbrennen ein wenig Pottasche zurücklässt.

Auch auf folgende Weise erhält Braconnot Casein: Wenn man nämlich frisch gefälltes essigsaures Casein in Wasser löst, das man durch Hinzufügung einiger Tropfen Ammoniak schwach alkalisch gemacht hat, und die Flüssigkeit abdampft, um den Rückstand gut zu trocknen, so kann dieser, in ein wenig kochendem Wasser gelöst, sogleich durch eine hinreichende Menge Alkohol gefällt werden; aber wenn man nur streng die nothwendige Quantität hinzubringt, damit sich nach längerem Stehen ein theilweiser Niederschlag abscheidet, so wird man eine klare Flüssigkeit erhalten, welche zur Trockne verdampft, Casein zurücklässt, das keine Butter mehr enthält, und blaues Lackmuspapier röthet, aber dessen Lösung im Wasser mittelst Kalk noch einen schwachen ammoniakalischen Geruch entwickelt. Das auf diese Weise erhaltene Casein ist eine trockene Masse, unveränderlich an der Luft, die man in ihrem Ansehen nicht vom schönsten arabischen Gummi unterscheiden kann.

Wie aus vorstehender Zusammenstellung ersichtlich, hat man sich bis zum Jahre 1841 noch nicht mit der rationellen Darstellung der sogenannten vegetabilischen Proteinkörper beschäftigt, eben weil man ihr Verhältniss zu den animalischen Proteinstoffen, und ihre Bedeutung für den Ernährungsprocess noch nicht zur Genüge erkannt hatte.

Da war es J. v. Liebig, der in seiner bereits erwähnten berühmten Abhandlung*) die Uebereinstimmung der animalischen und vegetabilischen stickstoffhaltigen Nahrungsmittel nachwies, und zugleich die Methoden erwähnte, nach welchen er selbst die vegetabilischen plastischen Nährstoffe darstellte.

So wurden von ihm zur Gewinnung von Pflanzen-Albumin geschälte süsse Mandeln auf einem Reibeisen zerrieben und mit Wasser einige Minuten aufgekocht, in welchem Fall Zucker, Gummi und der grösste Theil des Caseïns gelöst werden, der Rückstand mittelst Aether von allem fetten Oel vollkommen befreit, wobei coagulirtes Pflanzen-Albumin zurückbleibt.

Auch aus Weizenmehl erhält J. v. Liebig Pflanzen-Albumin, indem er das Mehl in kaltem Wasser löst und die Lösung abdampft, wobei sich das Pflanzen-Albumin in geronnenem Zustand daraus abscheidet.

Als eine andere Bereitungsweise von Pflanzen-Albumin gibt J. v. Liebig an: „Erhitzt man Pflanzensäfte bis zum Sieden, so coagulirt das Pflanzen-Albumin; durch Behandlung mit Aether und Alkohol befreit man hierauf das Coagulum von den beigemischten Fetten und färbenden Theilen.“

Pflanzen-Fibrin stellt J. v. Liebig in folgender Weise dar: Kocht man Weizenmehl mit Wasser zu einem Brei, setzt diesem etwas verdünnte Schwefelsäure zu und erhält das Ganze so lange in einer höhern Temperatur bis dass es flüssig wie Wasser geworden ist, so bleibt das Pflanzen-Fibrin in der Flüssigkeit in Gestalt von grauen, aufgequollenen Flocken, die man abfiltrirt, auswascht und in schwacher

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 39, p. 129.

Kalilauge löst. Diese Auflösung gibt bei vorsichtiger Neutralisation einen Niederschlag von Pflanzenleim und Pflanzenfibrin, die man durch Auskochen mit Alkohol trennt.

Auf eine andere einfachere Weise erhält man nach J. v. Liebig Pflanzen-Fibrin, wenn man einen steifen Teig von Weizenmehl knetet, während man beständig einen dünnen Wasserstrahl auf den Teig fallen lässt. Es fließen hierbei Pflanzen-Albumin und Stärke mit dem Wasser ab. Wenn das Wasser nicht mehr milchig abfließt, so behält man eine zähe grauweiße, äusserst dehnbare klebrige Masse, welche aus Pflanzenfibrin und Pflanzenleim besteht. Das Pflanzenfibrin bleibt rein zurück, wenn man diesen Kleber von Weizenmehl wiederholt mit Alkohol auskocht, bis dieser beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Was hierbei der Alkohol auflöst, ist der Pflanzenleim.

Folgende Methode gibt J. v. Liebig zur Darstellung von Pflanzen-Casein (Legumin) an: Man übergiesst Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen oder Erbsen mit warmem Wasser und lässt sie einige Stunden aufquellen und weich werden, bis sie, in einem Porzellanmörser zu einem Brei zerreibbar geworden sind. Die erhaltene weiche Masse verdünnt man mit dem 5- bis 6fachen Vol. Wasser und wirft das Ganze auf ein feines Sieb, wo eine Auflösung von Pflanzen-Casein, gemengt mit Amylon durchläuft. Die trübe Flüssigkeit lässt man ein bis zwei Stunden ruhig stehen, wo sich alle Stärke abgesetzt hat. Das Pflanzen-Casein ist in der Flüssigkeit aufgelöst, die man von der abgelagerten Stärke abgegossen hat, sie ist, wie bemerkt, unklar wie Milch, gelblich-weiss; diese Trübung rührt zum Theil von einer eingemengten fett- oder wachsartigen Substanz, zum Theil von einer unaufhörlichen Abscheidung von Pflanzen-Casein her; die Flüssigkeit wird klarer durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak.

L. v. Liebig fügt dieser Angabe seiner Darstellungsmethode von Pflanzen-Casein ganz richtig bei, dass man ein lösliches, reines von Säuren oder Basen freies Pflanzen-Casein ebensowenig kenne, wie ein lösliches reines Thier-Casein.

Auch aus öligen Samen stellt J. v. Liebig sowohl Pflanzen-Casein, als auch Pflanzen-Albumin dar, indem er von fettem Oel durch Auspressen und Behandlung mit Aether befreite Mandeln mit kaltem Wasser auszog und die erhaltene wässrige Lösung mit Essigsäure versetzte, wobei sich das Pflanzen-Casein abschied, während Pflanzen-Albumin gelöst blieb.

Es sei hier auch J. v. Liebig's Darstellungsmethode für Thier-Casein erwähnt, nach welcher die Milch durch Essigsäure gefällt, dann das Coagulum in kohlensaurem Natron wieder gelöst, hierauf abermals durch Essigsäure gefällt, und zuletzt von der Butter auf die bekannte Weise befreit wird.

Mulder fällt abgerahmte Milch mit Essigsäure, presst den Niederschlag, weicht ihn dann in reinem Wasser auf, presst ihn sehr häufig nach einander aus, und befreit die Masse von Fett. Die durchgegangene schleimige Flüssigkeit hinterlässt beim Eintrocknen das Casein als eine bernstein-gelbe Masse.

Andere Darstellungsmethoden der sogenannten animalischen Proteinkörper hat Scherer veröffentlicht*). Er bereitete Albumin: a) aus Eiweiss von Hühnereiern, b) aus dem Blutserum. a) Eiweiss von Hühnereiern wurde auf flachen Tellern der Luft ausgesetzt, um das Wasser desselben zu verdunsten. Nachdem es in trockenem, uncoagulirten Zustand erhalten worden war, wurde es pulverisirt und mit destillirtem Wasser bei 30° R. digerirt. Es löste sich das reine Eiweiss mit Hinterlassung der Zellen auf. Dieses wurde nun mit kochendem Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgekocht und bei 100° C. getrocknet. b) Ganz auf dieselbe Weise stellte er Blutalbumin dar.

Derselbe Chemiker bereitete Blut-Albumin auch, indem er das Serum des Blutes bloss mit Wasser, sodann mit Al-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig und Fr. Wöhler, Bd. 40, p. 36.

kohol und Aether auskochte, bis diese nichts mehr auszogen. Blutfibrin wurde von Scherer dargestellt, indem er die durch Schlagen des Blutes gewonnenen Fibrinfäden nachdem aller Farbstoff ausgewaschen war, mit concentrirter Essigsäure übergoss. Sie quollen darin zu einer gallertartigen Masse auf, welche sich beim Kochen mit Wasser löste; jedoch war dazu eine bedeutende Menge Wasser nöthig. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali versetzt, worauf sich das Fibrin wieder ausschied. Dieses wurde gesammelt, von Fett befreit, und bei 100° getrocknet.

Casein wurde von Scherer aus frisch gemolkener Milch dargestellt, die mit dem Doppelten ihres Volumens Alkohol vermischt worden war. Das entstandene Coagulum ward herausgenommen und wiederholt mit Alkohol und Aether ausgekocht. Die alkoholischen Abkochungen nahmen viel an Alkali gebundenes Casein auf, das sich beim Erkalten des Alkohols theilweise wieder ausschied. Nachdem durch Auskochen mit Aether alle Butter entfernt war, wurde das Coagulum, um allenfalls eingeschlossenen Milchzucker zu entfernen, nochmals mit Wasser ausgekocht, wobei sich noch eine Partie desselben in Wasser löste, und dann bei 100° getrocknet.

Andere Bereitungsweise nach Scherer: Milch, welche dem freiwilligen Sauerwerden überlassen war, wird, bevor sie noch ganz geronnen, also noch in ihrem flüssigen Zustand, erwärmt; während des Erwärmens sammelt sich das Casein zu einem zusammenhängenden Coagulum; dieses wird nun mit Wasser, Alkohol und Aether so lange ausgekocht, bis diese nichts mehr aufnehmen, dann bei 100° C. getrocknet.

Eine Darstellung von Albumin aus Eigelb gibt Jones an*): Eier wurden so lange mit Wasser im Sieden erhalten, bis der Dotter leicht zwischen den Fingern zu einem Pulver zerrieben werden konnte, wodurch die Zellen ohne Schwierig-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler
Bd. 40, p. 67.

keit sich entfernen liessen. Das Pulver wurde dann mit Aether behandelt, bis alles Oel entfernt war. Die so erhaltene weisse Substanz zeigte die Eigenschaften des Albumins.

Derselbe Chemiker stellte auch Albumin aus dem Gehirn dar: Ein Kalbshirn wurde mit Wasser und dann mit Alkohol gekocht, bis dieser letztere beim Verdunsten und Glühen des Rückstandes keine alkalische Asche mehr hinterliess. Es wurde dann getrocknet, zu Pulver zerrieben und fettfrei gemacht.

Eine Darstellungsmethode von ganz reinem Casein, die im Wesentlichen dieselbe ist, wie die J. v. Liebig's, gibt Rochleder an*): Man versetzt frische Milch mit verdünnter Schwefelsäure und erwärmt, wobei der sich abscheidende Käse sich in eine zusammenhängende Masse sammelt, welche durch Kneten mit öfters erneuertem reinem Wasser von dem grössten Theil der eingeschlossenen Molken befreit, und hierauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron so lange in der Kälte behandelt wird, bis sich alles Casein zu einer trüben, syrupartigen Flüssigkeit gelöst hat. Diese Lösung, die etwas kohlensaures Natron im Ueberschuss enthält, wird bei einer Temperatur von 20° so lange stehen gelassen, bis sich die Butter in einer obenaufschwimmenden Schicht getrennt hat. Es ist vortheilhaft, sich hierzu sehr flacher Gefässe zu bedienen, weil die Abscheidung um so schneller vor sich geht, je kürzer der Weg ist, den die Buttertheile zurückzulegen haben. Die grösste Menge Butter lässt sich durch Abschöpfen entfernen, und hierauf mittelst eines Hebers die unter der Butterschicht befindliche Flüssigkeit von der ersteren trennen.

Aus der so erhaltenen Lösung in kohlensaurem Natron wird es wieder durch verdünnte Schwefelsäure herausgefällt, und durch Kneten mit öfters erneuertem Wasser von dem grössten Theil anhängender Säure und schwefelsauren Natrons gereinigt.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 45, p. 256.

Das Lösen des Caseïns in kohlensaurem Natron und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt man drei Mal, wodurch man die Abscheidung der Butter und anorganischen Bestandtheile bezweckt.

Das Filtriren der Lösung des Caseïns in kohlensaurem Natron wurde absichtlich vermieden, da eine concentrirte Lösung sehr langsam durchs Filter geht, das Caseïn in seiner Lösung in Alkalien leicht sich verändert, und eine sehr verdünnte Lösung beim Sättigen mit einer Säure das Caseïn nicht als eine zusammenhängende Masse, sondern als fein vertheilte Flocken fallen lässt, die sich nicht mit reinen Händen aus der Flüssigkeit nehmen, sondern von dieser nur durch Filtration trennen lassen, wobei eine Verunreinigung durch die Fasern des Filtrirpapiers nur schwer zu vermeiden ist. Das so erhaltene Caseïn enthält noch Schwefelsäure, die, wenn man es mit Wasser in Berührung bringt, einen Theil davon löslich macht, und zwar bedeutend mehr, wenn das Wasser eine höhere Temperatur besitzt. Die Lösung bekommt beim Verdampfen eine durchsichtige Haut auf der Oberfläche, die sich nach dem Wegnehmen wieder erneuert. Versetzt man diese Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so fällt das durch Schwefelsäure in Lösung gehaltene Caseïn in weissen voluminösen Flocken nieder, die sich im geringsten Ueberschusse des Fällungsmittels wieder lösen.

Nachdem durch Waschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ein bedeutender Theil von der anhängenden Säure entfernt ist, übergiesst man das Caseïn in einer Schale mit dem 60- bis 70fachen seines Gewichtes reinem Wasser und erhitzt es bis zum Kochen. Hierauf überlässt man es der Ruhe. Nachdem es sich abgesetzt hat, zieht man die überstehende Flüssigkeit ab, und wiederholt das Verfahren mit einer neuen Menge reinen Wassers. Man erleidet hierbei keinen Verlust an Substanz, indem man alles in den Waschwässern enthaltene Caseïn aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron ausfällen, und durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und

Aether rein darstellen kann. Um die letzten Antheile von Fett, die in dem Casein enthalten sein könnten, zugleich mit dem das Casein im aufgequollenen Zustande erhaltendem Wasser zu entfernen, wird das Casein mit absolutem Alkohol und hierauf mit wasserfreiem Aether so lange gekocht, als diese Flüssigkeiten beim Verdampfen einen Rückstand hinterlassen.

Da es nicht unbekannt war, dass das thierische Eiweiss meist in Flüssigkeiten sich vorfindet, die alkalische oder unorganische Salze enthalten, so lag der Gedanke nahe, dass es seine Löslichkeit diesen anorganischen Stoffen verdanke.

Wurtz war der Erste, der es unternahm, dem Eiweiss alle fremdartige Beimengungen zu entziehen, ohne dabei seine Löslichkeit im Wasser dadurch zu verändern. Wie weit ihm Diess gelungen, wird sogleich erörtert werden. Das von ihm angewandte Verfahren ist folgendes*): Das Weisse von Eiern wird in seinem doppelten Volumen Wasser zertheilt, und um die Zellen abzuscheiden durch Leinwand filtrirt. In die filtrirte Lösung giesst man ein wenig basisch essigsaures Bleioxyd, welches einen reichlichen Niederschlag hervorbringt. Man muss einen Ueberschuss dieses Bleisalzes vermeiden, da sich sonst der Niederschlag auflösen würde. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser zu einem Brei vertheilt, und Kohlensäure hindurch geleitet. Die anfangs dicke Flüssigkeit verliert ihre Consistenz, zu gleicher Zeit bildet sich ein starker Schaum. Das Bleialbuminat wird durch die Kohlensäure zerlegt; kohlen-saures Bleioxyd bildet sich und bleibt suspendirt, während das frei gewordene Albumin sich in Wasser auflöst. Man filtrirt die Flüssigkeit durch ein mit Säure ausgewaschenes Filter, um einen albuminösen Niederschlag zu entfernen. Das filtrirte Eiweiss ist noch nicht rein; es enthält Spuren von Bleioxyd. Um dieses zu entfernen, giesst man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Die Flüssigkeit bräunt sich, bleibt aber durch-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. v. J. v. Liebig u. Fr. Wöhler
Bd. 52, p. 435.

sichtig, denn das Schwefelblei fällt nicht nieder. Um es abzuscheiden erhitzt man die Flüssigkeit vorsichtig bis auf 60° , bis dieselbe trübe wird; die ersten Flocken des sich abscheidenden Eiweisses schliessen das Schwefelblei ein. Nach neuer Filtration ist die Flüssigkeit klar und farblos, sie wird in einer flachen Schale bei 50° abgedampft. Von dem hiedurch erhaltenen Rückstand behauptet Wurtz, dass er lösliches Albumin im Zustand der Reinheit sei.

Durch neuere Untersuchungen verschiedener Chemiker*) hat sich jedoch ergeben, dass dieses Wurtz'sche Albumin essigsäurehaltig ist; seine Lösung reagirt nämlich sauer, wird durch Neutralisation mit Ammoniak gefällt, und gibt mit Weinsäure destillirt Essigsäure.

Um Fibrin und Albumin des Blutes frei von Blutkügelchen darzustellen, durch welche leicht Verunreinigung stattfinden kann, benutzte Figuier die wenige Jahre vorher von J. v. Liebig und Berzelius gemachte Beobachtung, dass durch Zusatz einer neutralen Salzlösung (schwefelsaures Natron, Chlornatrium) oder Zuckerwasser der grösste Theil der Blutkügelchen auf einem Filter gesammelt werden kann. Figuier verfuhr daher in folgender Weise**): Das aus der Vene gelassene Blut peitschte er auf die gewöhnliche Weise. Das ausgeschiedene Fibrin hingte sich an den Reisern des Besens fest. Er seigte dann die Flüssigkeit durch feine dichte Leinwand von dem ausgeschiedenen Fibrin, und wusch dieses mit Wasser und Aether. Das von Fibrin befreite Blut versetzte er mit zwei Volumen einer Lösung von schwefelsaurem Natron, welche $16-18^{\circ}$ des Baume'schen Areometers angab, und brachte das Gemenge auf ein gewogenes Filter, welches er zuvor mit der Salzlösung gespült hat. Das gelb gefärbte Serum ging auf diese Weise schnell durch. Um das Albumin abzuscheiden ward dieses Serum zum Sieden erhitzt.

*) Kühne, Lehrbuch der physiologischen Chemie, p. 179.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 52, p. 442.

Analog dieser Methode stellte Iljenko^{*)} auch Casein dar: Er sättigte frisch abgerahmte Milch mit Kochsalz, liess die Flüssigkeit einige Stunden stehen und filtrirte dann durch Leinwand und Papier. Das vollkommen klare, gelbliche Filtrat enthielt neben Kochsalz und Milchzucker auch das Casein aufgelöst, der ganze Fettgehalt der Milch blieb auf dem Filter zurück. Beim Aufkochen der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich Casein in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags aus, den man durch Auswaschen mit heissem Wasser leicht von anhängendem Kochsalz und Milchzucker befreien kann. Das auf diese Weise dargestellte Casein ist, wie Iljenko behauptet, vollkommen weiss, geruch- und geschmacklos; mit Alkohol und Aether behandelt gibt es kaum merkliche Spuren von Fett an dieselben ab.

Diese Darstellungsart von Casein gelang dem genannten Chemiker im Kleinen vollkommen; als er aber zur Operation in grösserem Massstab überging, stiess er auf grosse Schwierigkeiten; die mit Kochsalz gesättigte Milch lässt sich äusserst langsam, sogar durch Leinwand filtriren, und die Fettmasse schliesst eine so grosse Quantität Flüssigkeit in sich ein, dass kaum die Hälfte des Caseins, welches die genommene Milch liefern soll, gewonnen wird.

Von Rüling^{**)} wurde Eier-Albumin in folgender Weise dargestellt: Eiweiss wurde mit ungefähr der achtfachen Menge Wasser angerührt, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt, filtrirt, durch Alkohol gefällt, mit heissem Wasser ausgewaschen und von Fett befreit.

Von demselben Chemiker wurde auch Blut-Albumin dargestellt, und zwar in folgender Weise: Reines Serum aus einem Gemenge von arteriellem und venösem Blut eines Ochsens wurde mit Weingeist vermischt, das coagulirte Albumin durch ein Filtrum von der Flüssigkeit getrennt mit

^{*)} Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 63, p. 265.

^{**)} Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 58, p. 309.

heissem Wasser wiederholt ausgewaschen, mehrmals mit kochendem Alkohol und Aether behandelt.

Pflanzen-Albumin erhielt Rüling aus Kartoffeln, durch Erhitzen des klaren, ausgepressten Saftes und Behandlung des Coagulums mit Alkohol und Aether.

Aus Fisch- und Hühnerfleisch wurde Albumin von Weidenbusch dargestellt*) durch Ausziehen mit Wasser und Erhitzen zum Sieden.

In anderer Weise stellte Baumhauer**) Albumin aus Fischen dar. Nach der einen Methode brachte er den wässrigen Auszug aus dem gehackten Fischfleisch bei 50° zum Coaguliren, zog das Coagulum mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether aus, löste es hierauf in kochender Essigsäure, setzte dieser Lösung Ammoniak zu, so dass aber die Flüssigkeit noch sauer reagirte, und behandelte zuletzt den hierdurch entstehenden Niederschlag mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Nach einer zweiten von demselben Chemiker angegebenen Methode wird das in dem Auszug aus dem gehackten Fischfleisch durch Erhitzen auf 50° entstandene Coagulum in verdünnter Kalilauge gelöst, diese Lösung einige Zeit bei 90° erhalten, anhaltend Luft hindurch geleitet, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure versetzt und der Niederschlag weiter wie der vorige behandelt.

Noad***) stellte Legumin zum Theil aus Erbsen, zum Theil aus Bohnen dar: Beide Früchte wurden 24 Stunden lang mit Wasser zusammen stehen lassen, die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Stärkmehls durch Leinwand filtrirt, das Legumin mit Schwefelsäure niedergeschlagen, auf einem Filter mit destillirtem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst, filtrirt, durch Essigsäure niedergeschlagen und ausgewaschen, mit Alkohol und Aether digerirt und getrocknet.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 61, p. 371 u. p. 375; und Pharm. Centr. 1847, 428.

**) Scheik. Onderzoek IV, 322; J. pr. Chem. 45, 120; Pharm. Centr. 1848, 858.

***) Jahrber. über d. Fortschritte d. Chem. etc. für 1847 u. 1848, p. 841; Chem. Gaz. 1847, 357; Pharm. Centr. 1847, 862.

Norton*) bereitet das Legumin aus dem Mehl von gewöhnlichen grünen Erbsen und aus dem Mehl von stark ausgepressten süßen Mandeln auf dieselbe Weise wie Noad, nur mit dem Unterschied, dass er dasselbe jedesmal mittelst Essigsäure fällt.

Dieses Lösen in Ammoniak und nochmaliges Fällen mittelst Säure halte ich indess für nicht ganz zweckmässig, indem hierdurch das Legumin kaum an Reinheit gewinnt. Denn die Trübung der nach dem Absetzen des Stärkmehls erhaltenen Legumin-Lösung rührt theils von einer beigemengten fettigen Substanz, theils von fortwährender Abscheidung des Legumins her. Letzterer Umstand wird durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak verhütet, die fettige Substanz dagegen wird erst durch Behandlung des Legumins in festem Zustand mittelst Alkohol und Aether vollkommen beseitigt.

Bopp**) empfiehlt zur Darstellung von fast fettfreiem Casein ohne Anwendung von Aether und Alkohol die folgende Methode: Wird mit der gleichen Menge Wasser gemischte Milch mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis die Trennung in ein voluminöses Coagulum und eine klare gelbliche Flüssigkeit erkennbar ist, so bildet sich ein Niederschlag, der schon im Aeusseren von dem mit Essigsäure entstehenden verschieden ist; dieser wird auf ein Filter gebracht, wiederholt in Wasser, welches 2 bis 3 Proc. Salzsäure enthält, zertheilt, und wieder davon getrennt, und dann mit reinem Wasser ausgewaschen; hierbei quillt er auf und wird gallertartig, und nun löst er sich beim Zertheilen in einer hinreichenden Menge Wasser von etwa 40°.

Es sei hier erwähnt, dass zur Darstellung von Casein auch sogenannter Labmagen verwendet wird. Das durch

*) Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. etc. f. 1847 u. 1848, p. 841; Sill. Am. J. [2] V, 22; Pharm. Centr. 1848, 241.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 69, p. 16; Jahresber. f. 1849 p. 491; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 241; Chem. Gaz. 1849, 158.

diesen in der Milch entstehende Casein hat jedoch eine von dem durch Säuren entstehenden verschiedene Beschaffenheit *.)

Löwenberg**) ist bei seinen Untersuchungen über Legumin aus Erbsen und süßen Mandeln zur Schlussfolgerung gekommen, dass das wie bis damals dargestellte Legumin aus Erbsen, wenn es mit kaltem Wasser ausgewaschen worden, ein Gemenge von Legumin und Albumin gewesen sei; wenn es aber mit heissem Wasser ausgewaschen worden sei, ein Zersetzungsprodukt des Legumins mit Albumin gemengt. Man könne das Legumin und das Albumin trennen, wenn man sie in Ammoniak auflöse, das überschüssige Ammoniak verdampfe, Chlornatrium hinzusetze, bis zum Kochen erhitze, das gebildete Coagulum abfiltrire, das Filtrat mit Essigsäure fälle und den Niederschlag mit kaltem Wasser, darauf mit kochendem Alkohol und Aether auswasche.

Was die Darstellung des Legumins aus Erbsen und süßen Mandeln unter Anwendung von heissem Wasser betrifft, so hat Löwenberg allerdings Recht, wenn er behauptet, das so dargestellte Pflanzen-Casein sei nicht rein, sondern ein Zersetzungsprodukt. Ich fand jedoch nirgends ein Verfahren zur Darstellung des Legumins angegeben, wobei heisses Wasser in Anwendung kam, sondern nur lauwarmes, welches dem kalten Wasser entschieden vorzuziehen ist, da es das Aufquellen der Hülsenfrüchte besser bewerkstelligt als dieses. Durch wiederholte Versuche beobachtete ich, dass das bei der Darstellung des Legumins angewandte Wasser höchstens eine Temperatur von 45 bis 48° C. besitzen darf.

Dass das durch Ausziehen von Erbsen mittelst Wasser erhaltene Legumin ein Gemenge von Legumin und Albumin ist, fand ich bei meinen Versuchen bestätigt. Durch Be-

*) J. v. Liebig, Fr. Wöhler u. Poggendorf, Handwörterbuch d. Chemie, III, 229.

**) Jahrber. über d. Fortschr. d. Chem. etc. f. 1849, p. 495, herausgegeben von J. v. Liebig u. H. Kopp; Poggendorfs Ann. 78, 327.

handeln der Lösung mittelst Essigsäure fällt das Legumin aus, während das Albumin in Lösung bleibt, das dann entweder durch Erhitzen über 70°C. im coagulirten, in Wasser unlöslichen, oder durch Abdampfen unter 50°C. im trockenen, in Wasser löslichen Zustand erhalten werden kann. Beim Ausfällen des Legumins hat man darauf zu achten, dass nicht zu viel Essigsäure zugesetzt wird, weil durch einen Ueberschuss derselben die Coagulation des Albumins beim Erhitzen sehr erschwert würde.

Zur Darstellung von ganz reinem, blendend weissem und durchscheinendem Fibrin gibt Melsens folgende Vorschrift*): Das Blut wird nach allen Richtungen hin geschlagen; das von Serum und den Blutkügelchen getrennte Fibrin wird von allen stark gerötheten und zu Klumpen vereinigten Theilen befreit, dann zweckmässig zuerst mit farblosem oder schwach gefärbtem Serum ausgewaschen, dann wiederholt mit Wasser ausgewaschen und stark ausgepresst, wobei man Sorge tragen muss, die dickeren Fasern zu zerreißen, und die gefärbter bleibenden zu entfernen. So erhält man es gelblich weiss. Wird es dann noch tagelang mit kohlen-säurehaltigem Wasser ausgewaschen, welchem man zuerst einige Tropfen Essigsäure zusetzen kann, und fährt man dabei fort die Fasern zu zertheilen und die gefärbter bleibenden zu beseitigen, so erhält man es weiss und durchscheinend.

Wittich**) erhielt Albumin durch Ausfällen einer Lösung von Eiweiss in kohlensaurem Natron mittelst Salzsäure, Auswaschen mit verdünnter Säure, Lösen in Wasser bei 40° , vorsichtiges Ausfällen mit kohlensaurem Ammoniak,

*) Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. etc. f. 1851, p. 576; herausg. v. J. v. Liebig u. H. Kopp; Ann. ch. phys. [3] 33, 170; J. pr. Chem. 54, 383; kurze Anzeige einzelner Resultate Compt. rend. 33, 247; u. a. a. O.

**) J. pr. Chem. 73, 18; im Ausz. Schmidts Jahrb. d. gs. Med. 98, 145; Jahrbr. über d. Fortsch. d. Chem. etc. f. 1868, p. 540.

Waschen mit Wasser und Behandeln mit Aether und Alkohol.

Diese Methode wurde von mir wiederholt, und als sehr unzuverlässig und unzweckmässig erkannt, da das durch Salzsäure hervorgebrachte Coagulum sich in Wasser bei 40° erst nach mehreren Tagen löst, in welcher Zeit das Albumin sehr leicht in Fäulniss übergehen kann.

Um aus Weizenkleber das Pflanzenfibrin auszuscheiden, schlägt G ü n s b e r g*) vor, den möglichst gut ausgewaschenen rohen Kleber zuerst mit kaltem, schwachem Weingeist (60° Trall.) zu kneten, bis sich der Auszug nicht mehr mit Wasser trübt, und ihn dann wiederholt zu kochen, so lange noch etwas aufgenommen wird, und zwar zuerst mit schwachem dann mit starkem Weingeist. Der ungelöst bleibende Theil ist das Fibrin.

Diese Behandlung des Klebers zur Darstellung des Pflanzen-Fibrins halte ich nach meinen eigenen zahlreichen Versuchen in dieser Beziehung für ganz entsprechend, da durch dieselbe der Kleber am leichtesten und sichersten in seine Bestandtheile, Pflanzen-Fibrin und Pflanzenleim zerlegt wird.

Nach F. Hoppe-Seyler**) erhält man Blutalbumin am zweckmässigsten aus Blutserum oder Hydroceleflüssigkeit durch Verdünnen mit 20 Vol. Wasser und Ausfällen der das Serum-Albumin begleitenden Albuminstoffe durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder anhaltendes Einleiten von Kohlensäure.

Die nach 24 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit wird bei 40° eingeeengt und durch Dialyse von den Salzen getrennt oder mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Kohlensäure zersetzt.

*) Wien. Acad. Ber. 44 (2 Abthl.), 429; J. pr. Chem. 85, 213, Chem. Centr. 1862, 161; Rép. chein. pure V, 156; Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. etc. f. 1862, p. 517.

**) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, 737; Zeitschr. f. analyt. Chem. III, 424; Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. f. 1864. p. 615.

Zur Darstellung des Eier-Albumins wird nach demselben Chemiker das Eiweiss durch Leinwand gepresst, in einer Kohlensäure- oder Leuchtgasatmosphäre filtrirt, und im Uebrigen wie Serum-Albumin behandelt.

Auch Graham glaubte Eier- und Serum-Albumin, das er mit Essigsäure angesäuert hatte, durch Diffusion auf dem Dialysor von den Salzen reinigen, und somit aschenfrei darstellen zu können. Doch wird die Möglichkeit, die Salze auf diesem Weg ganz zu entfernen, von Wittich und Hoppe bestritten. Auch von Kühne*) wurde eine schwach mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Blut-Albumin nach vierwöchentlicher Diffusion bei einer wenig um 0° herum schwankenden Temperatur und bei täglich erneuertem Wechsel des destillirten Wassers nicht völlig aschenfrei gefunden. Doch machte derselbe Chemiker die Beobachtung, dass, nachdem längere Zeit aus der Albuminlösung nur Spuren von Salzen zum Wasser übergegangen waren, die Eiweisslösung einen ziemlich beträchtlichen, grossflockigen Bodensatz bekommen hatte, der, auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen, sich als wirklich aschenfreies, aber auch zugleich in Wasser unlösliches Albumin erwies. Das flüssig gebliebene Eiweiss hinterliess nach dem Verdampfen eine noch lösliche Substanz, die beinahe 1 Proc. Asche enthielt.

Denis erhält das Casein aus der Milch durch Eintragen von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia, Auswaschen mit concentrirter Lösung dieses Salzes, dann Lösen in Wasser und Abfiltriren der Butter. Dieses Verfahren ist nach Hoppe-Seylers Erfahrung ganz vortrefflich **).

Der von Ritthausen als „Pflanzenfibrin“ bezeichnete Körper wird von ihm in folgender Weise dargestellt***): Er behandelt den frisch dargestellten, gut ausgewaschenen Kleber aus Weizenmehl bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 0,1 bis 0,15 procentigen Lösung von Kalihydrat, (auf

*) Kühne, Lehrb. d. physiol. Chemie, p. 179.

**) Jahrber. über d. Fortschr. d. Chem. etc. f. 1864, p. 616, Anm.

***) J. pr. Chem. 91, 296; Chem. Centr. 1864, 727; Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. etc. f. 1864, p. 625.

100 Grm. Kleber 3 bis 4 Grm. Kali) und versetzt die nach mehrtägiger Ruhe von den Schalenresten und ungelöstem Stärkmehl abgegossene Lösung mit einem geringen Ueberschuss an Essigsäure. Den abgeschiedenen und von der überstehenden Flüssigkeit getrennten Kleber behandelt er nun ohne alle Erwärmung successiv mit 60procentigem und 80procentigem Weingeist, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether. Die hierbei gewonnenen weingeistigen Lösungen enthalten nach Ritthausen (nach Abgiessen von dem in der Ruhe sich absetzenden Stärkmehl) Pflanzen-Fibrin und Pflanzenleim, und Mucin. Aus diesen weingeistigen Lösungen stellt Ritthausen sein Pflanzen-Fibrin dar, indem er dieselben auf die Hälfte abdestillirt und die nach dem Erkalten abgeschiedene bräunlichgelbe Masse mit absolutem Alkohol, (der Leim und Mucin, sowie etwas Fett aufnimmt) dann mit Aether behandelt. Die getrocknete Substanz löst er hierauf in wenig 60procentigem heissem Weingeist, den beim Erkalten sich ausscheidenden Theil löst er von Neuem in Weingeist, filtrirt die sich nun zuerst absetzenden Flocken (von sogenanntem Para-Casein) ab, und kühlt das etwas concentrirte Filtrat stark ab, wo nach einigen Tagen das durch mehrmaliges Lösen in 70procentigem Weingeist noch zu reinigende Pflanzen-Fibrin sich als zähe, bräunlich gelbe, nach dem Trocknen hornartige Masse abscheidet.

Ritthausen betrachtet demnach das Pflanzen-Fibrin als einen in Weingeist löslichen Körper. Mit dieser Ansicht steht er gewiss isolirt, indem von allen andern Chemikern der durch Behandlung des Klebers mittelst Alkohol, sei es in der Kälte oder Wärme, unlösliche Theil als Pflanzen-Fibrin bezeichnet wird. Ich verfuhr genau nach diesen Angaben Ritthausens, erhielt aber einen Körper, der bei wiederholten Elementaranalysen eine procentige Zusammensetzung ergab, die von der allgemein für Pflanzen-Fibrin angegebenen nicht wenig verschieden war.

E. Millon und A. Comaille*) haben zur Darstellung

*) Jahrber. über die Fortschr. d. Chem. etc. f. 1861, p. 737; Compt. rend. 59, 396; Inst. 1864, 277; Bull. soc. chin. [2] II, 357; Chem. Centr. 1865, 429.

von Casein folgendes Verfahren angegeben: Milch wird mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt, und nach Zusatz von mehreren Tropfen Essigsäure geschüttelt. Das entstandene Coagulum wird abfiltrirt und auf dem Filter zuerst mit ganz wenig Wasser, dann mit wässrigem 40grädigem Weingeist gewaschen, ohne jedoch die Waschflüssigkeit mit dem ersten Filtrat zu vermischen. Das vom Filter abgelöste und zwischen Fliesspapier ausgedrückte Coagulum wird in wasserfreiem Alkohol vertheilt und nach nochmaligem Abfiltriren mit Aether, der $\frac{1}{10}$ absoluten Alkohol enthält, so lange gewaschen, als die ablaufende Flüssigkeit noch einen Gehalt an Fett zeigt. Der ungelöste Theil liefert nach dem Trocknen das Casein als weisses zerreibliches Pulver.

R. Theile stellte Legumin dar*) durch Fällen mit Weingeist. Nachdem er es von Fett befreit hatte, trocknete er es bei 50° in einem andauernden trockenen Luftstrom und schliesslich unter der Luftpumpe. Nach 8tägigem Stehen unter derselben erhielt er eine gelbe, vollkommen spröde Masse, die zerrieben ein feines weisses Pulver gab. Aus 2 Pfund Erbsen erhielt er so 19 Gramm Legumin.

Ritthausen**) stellt Legumin aus Erbsen, Wicken, Saubohnen, Linsen und Bohnen dar, indem er die zerstossenen und von den Schalen abgeseibten Samen mit kaltem Wasser von 4 bis 8°, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Kalilauge auszog und die Lösung decantirte. Die klaren Flüssigkeiten fällte er mit verdünnter Essigsäure, (1: 8) decantirte, filtrirte und übergoss den Filterinhalt mit 40 bis 50-procentigem Weingeist, wodurch er zusammenschrumpfte und brüchig ward. Die brüchige Masse befreite er von Fett und trocknete sie schliesslich über Schwefelsäure.

Das reinste, aschenfreie Albumin wurde in neuerer Zeit

*) Jenaische Zeitschr. für Med. u. Naturw. IV, 264; Jahrb. über d. Fortschr. d. Chem. etc. für 1868, p. 816.

**) J. pr. Chem. 103, 65, 193, 273; Zeitschr. f. Chem. 1868, 541; Chem. Centr. 1868, 501; Bull. soc. chim. [2] X, 298; Jahrsber. über d. Fortschr. d. Chem. etc. f. 1868, p. 817.

von Lieberkühn dargestellt. Nach der von ihm befolgten Methode wird das Weisse aus Hühnereiern, nachdem es von Membranen befreit ist, so lange mit concentrirter Kalilauge versetzt, bis es zu einer festen, elastischen Gallerte gesteht. Diese wird dann in kleine Stückchen zerschnitten und lange mit kaltem Wasser gewaschen, wodurch sie farblos wird und die alkalische Reaction immer mehr verliert. Ist man bei dem Punkt des Auswaschens angelangt, bei welchem die durchsichtigen Stücke an den Kanten milchweiss zu werden beginnen, so hat man ein Präparat von nahezu constantem Kaligehalt, das in kaltem Wasser kaum löslich ist, und demselben auch nur nach längerem Stehen alkalische Reaction ertheilt. Ein auf geröthetem Lackmuspapier zerdrücktes Stück erzeugt jedoch sogleich einen sehr deutlich blauen Fleck. Jedoch ist auch diese Reaction durch tagelanges Extrahiren mit Wasser zu beseitigen. Nach so langem Waschen werden die Stückchen sehr undurchsichtig und völlig unlöslich selbst in siedendem Wasser. Bei Erhaltung sehr geringen Alkaligehaltes bilden die Stückchen mit siedendem Wasser eine schwach alkalische, beim Erkalten klar bleibende Lösung, aus welcher mit der gerade hinreichenden Menge Essigsäure gefällt, ein feinpulvriger weisser Niederschlag sich abscheidet, der frei von Kali ist und das reinste, aschenfreie Albumin vorstellt, welches man kennt.

Diese Methode habe ich mehrmals wiederholt, und so oft ich dieselbe genau und aufmerksam vornahm, erhielt ich immer ein völlig reines, aschenfreies Präparat.

Unstreitig am schwierigsten ist die Darstellung des Blut-Albumins. Die grösste Sorge ist dabei auf das Befreien desselben von dem rothen Farbstoff zu verwenden, was nur sehr schwierig zu bewerkstelligen ist. Der Schwerpunkt bei der Darstellung des Blut-Albumins beruht desshalb darauf, dass man den Process der Blutgerinnung ganz ungestört vor sich gehen lasse, damit die gerinnenden Bestandtheile des Blutes unter sich eine engere Verbindung eingehen, und so die flüssigen Theile leichter und reiner von sich geben.

Schon seit langer Zeit bediente man sich des Albumins

aus Hühnereiern in den Druckereien. Diese Anwendung ist nämlich durch die Eigenschaft der Coagulation des Albumins begründet, vermöge welcher es sich bei einer Temperatur von 70 bis 80° zusammenzieht und zu einer unlöslichen harten Masse wird. Indem man nun dem aufgelösten Albumin andere Stoffe, z. B. Farben beimengt, und die mit dem Gemenge bedruckten Stücke einer Temperatur durch heissen Dampf bis zu 80° aussetzt, coagulirt das Albumin, bindet sich selbst dadurch auf das Gewebe oder Papier, und befestigt zugleich die mit ihm vereint aufgetragene Farbe.

Als man nun in der Blutflüssigkeit einen dem Eier-Albumin ganz identischen Körper gefunden hatte, ging allgemein das Streben dahin, aus Blut ein Albumin im Grossen fabrikmässig darzustellen, welches das Albumin aus Eiern möglichst vollkommen zu ersetzen im Stande ist. Dieses Streben wurde um so wichtiger, weil einerseits dadurch dem Consum jährlich Millionen von Eiern erspart werden, und man aber auch andererseits allmählig einsah, dass das Albumin aus dem Serum des Blutes das Eier-Albumin nicht nur fast gänzlich ersetze, sondern das letztere sogar noch durch seine grössere Kraft übertreffe. Da nun der immer wachsende Aufwand von Albumin in der Industrie den Begehre nach demselben immer vermehrte, so wurde auf die Bereitung des Albumins aus dem Blut der Schlächtereien immer mehr Sorgfalt verwendet, indem man darnach trachtete, ein dem Eier-Albumin möglichst gleiches Blut-Albumin darzustellen. So wird im „Moniteur industriel“ vom Jahr 1856 ein Verfahren von J. P. Pillans in Paris veröffentlicht, das auf folgenden Principien beruht.

Das Blut wird wo möglich noch warm, sowie es aus dem Körper kommt, in flachen Gefässen oder Becken gesammelt, welche 8 bis 10 Liter davon aufnehmen können. Mit Blut fast angefüllt, lässt man diese Gefässe je nach der Jahreszeit zwei bis sechs Stunden lang ruhig stehen, bis sich der Blutkuchen vom Serum getrennt hat. Bei warmer Witterung ist weniger Zeit erforderlich als bei kalter. Das

Blut darf nicht aufgerührt werden, bevor es ganz coagulirt ist und Neigung zeigt das Serum abzuscheiden.

Nachdem nun das Blut die erforderliche Zeit in den Aufsammlungsgefässen gestanden hat, wird, nachdem man vorher das abgeschiedene Serum abgegossen hat, der Blutkuchen in eine zweite Reihe von Gefässen, die sogenannten Filter (Gefässe, deren Boden und Wände mit zahlreichen kleinen Löchern versehen sind) gebracht, das Serum aber behufs der weiteren Behandlung bei Seite gestellt. Der auf den Filtern liegende Blutkuchen wird nun mittelst eines aus mehreren Klingen bestehenden Messers klein geschnitten. Das noch im Kuchen befindliche Serum beginnt dann abzufließen. Anfangs enthält es so viel Blutroth, dass es bei Seite gethan werden muss, damit es das später abfließende nicht trübt. Sobald das Serum nicht mehr dunkel gefärbt abfließt, wird das Filter mit dem Kuchen abgehoben und auf ein anderes etwas grösseres Gefäss von gleicher Form, das sogenannte Absetzgefäss gesetzt, so dass das nun durch die Löcher des Filters ablaufende helle Serum sich darin sammelt.

In dieses Absetzgefäss lässt man das Serum filtriren bis vom Blutkuchen nichts mehr abläuft. Dazu sind je nach der Jahreszeit und andern Umständen 10 bis 20 Stunden erforderlich. Wenn alles abgelaufen ist, und das Serum im Absetzgefäss sich möglichst geklärt hat, lässt man dasselbe durch eine im Boden des Absetzgefässes befindliche Röhre, die etwas über und unter den Boden des Gefässes hinausragt, ablaufen. Durch diese Röhre wird das Austreten des Bodensatzes mit dem klaren Serum verhindert.

Das möglichst helle Serum wird in flachen Schüsseln worin es eine dünne Schicht bildet, in eine Trockenkammer von zwischen 40 und 48° R. gebracht.

Das auf diese Weise erhaltene Blutserum ist je nach der Vorsicht, die man bei seiner Bereitung anwendet, mehr oder weniger farblos.

Einige Jahre nach der Veröffentlichung dieser Methode stellte der „Verein für Gewerbefleiß“ in Preussen

die Anfrage nach einer Methode zur Darstellung von Blut - Albumin im farblosen Zustand. Als Beantwortung dieser Frage gibt Dr. Kunheim folgendes Verfahren an*): Möglichst frisches Blut wird in ein eisernes, mit hölzernem Deckel verschlossenes Gefäss gelassen und durch ein Rührwerk bis zur vollständigen Trennung des Blutkuchens vom Serum geschlagen. Demnächst wird aus der in eine Centrifuge gebrachten Masse die das Albumin enthaltende Flüssigkeit ausgeschleudert, und letztere in Vacuumpfannen bei höchstens 48° R. abgedampft, so lange bis eine herausgenommene Probe bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Die Flüssigkeit lässt man sodann auf dünne und flache Blechpfannen fließen, die einem trocknenden Luftstrom von 28° R. in einem Trockenraum bis zum Erstarren ausgesetzt werden.

Gewiss kann nach dieser Methode das Blut-Albumin nicht so gut frei vom rothen Farbstoff erhalten werden, wie nach der Pillans'schen Methode. Denn kein Umstand befördert die innige Vereinigung der rothen Blutkörperchen mit dem Serum mehr als das Schlagen des Blutes. Ist aber einmal diese Verunreinigung geschehen, so ist es kaum mehr möglich, das Serum farblos zu erhalten.

Demnach muss bis jetzt die Darstellungsmethode des Blut-Albumins nach Pillans als die beste befunden werden, obwohl auch nach dieser dasselbe noch nicht ganz farblos und dem Eier-Albumin ganz gleich erhalten wird; denn immer ist es noch etwas dunkelgelb gefärbt. Auch in einer andern Hinsicht dürfte dieses Verfahren noch mancher Verbesserung fähig sein, da nämlich nach dieser Methode bei weitem nicht der ganze Albumingehalt des Blutes sich gewinnen lässt. Denn aus angestellten Analysen ergibt sich, dass 1000 Kilogr. Blut beinahe 67 Kilogr. Albumin enthalten; mittelst des angegebenen Verfahrens aber gewinnt man nur etwa 25 Kilogr. Albumin.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich eines nach der Methode von Pillans dargestellten Blut-Albumin.

*) Verhandl. des Ver. zur Beförd. des Gewerbefleißes in Preussen, 1865, p. 89.

Von den angeführten Darstellungsmethoden des Eier-Albumins fand ich wie bereits erwähnt, die von Lieberkühn angegebene als die beste für chemische Zwecke, da man durch diese Methode dasselbe chemisch rein, unzersetzt, und frei von allen fremdartigen Beimengungen erhält. Bei einem Theil meiner Versuche bediente ich mich eines solchen Lieberkühn'schen Albumins.

Im natürlichen Zustande findet sich das Albumin am reinsten im Kibitzei. Aus diesem bereitet gleicht es einem krystallklaren Glas. Da aber dergleichen Eier zu selten sind, so musste ich darauf verzichten, ein solches Präparat darzustellen, und bereitete mir desshalb ein Eier-Albumin in folgender Weise: Das Weisse mehrerer Hühnereier wurde sorgfältig vom Dotter befreit, dann geschlagen und etwa 10 Minuten lang mit der vierfachen Menge Wasser digerirt. Die Mischung wurde dann etwa 18 Stunden lang stehen gelassen, worauf sich die das Eiweiss verunreinigenden Theile, das Häutchen und der sogenannte Hahnentritt auf der Oberfläche in Form von etwas dichter Masse, und am Boden des Gefässes in Form von Flecken absetzten. Hierauf wurde filtrirt, und die abgelaufene klare Flüssigkeit in flachen Gefässen bei einer Temperatur, die 45° C. nicht übersteigen durfte, eingetrocknet.

Nachdem ich hierauf das getrocknete Albumin mit Alkohol und Aether einige Zeit geschüttelt hatte, beobachtete ich, dass es hierdurch an seiner Löslichkeit in Wasser bedeutend verliert, und zwar um so mehr, je länger es mit den beiden Flüssigkeiten digerirt wurde. Dieselbe Beobachtung machte ich auch bei Blut-Albumin.

Da es nun wohl feststeht, dass das Albumin seine Löslichkeit nur den zugleich vorhandenen Salzen verdankt, so möchte ich diese allmählig eintretende Unlöslichkeit unter Einwirkung von Alkohol oder Aether dahin erklären, dass durch letztere dem Albumin jene Salze entzogen werden, und dadurch Unlöslichkeit herbeigeführt wird.

Was die Darstellung des Blut-Fibrins betrifft, so ist es bis jetzt noch nicht gelungen, dasselbe völlig eisenfrei zu

erhalten, und es scheint daher Eisen ein nie fehlender Bestandtheil des Blut-Fibrins zu sein. Auch J. v. Liebig*) konnte auf keine Weise ein eisenfreies Blut-Fibrin erhalten. Ebenso konnte Weiss**) weder Blut-Fibrin noch Fibrin der Muskelfaser (das übrigens mit dem Blut-Fibrin nicht identisch ist) eisenfrei darstellen.

Wahrscheinlich ist dasselbe noch nie ganz frei von Blutkörperchen erhalten worden, und ist daher der Eisengehalt wohl dieser Verunreinigung zuzuschreiben. Ich untersuchte die Asche von auf verschiedene Weise dargestelltem Blut-Fibrin. So enthielt die Asche von nach der Methode von Melsens (p. 35) dargestelltem Fibrin, obschon dieselbe ganz weiss war, eine nicht unbeträchtliche Quantität Eisen. Ebenso enthielt die Asche von Fibrin, das nach der Methode von Figuier (p. 30) dargestellt war, etwas Eisen.

Aber nicht blos Eisen, sondern auch andere Bestandtheile enthält die Fibrinasche, wie: Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia, und es ist bis jetzt noch Niemanden gelungen, ein von diesen Substanzen freies Fibrin darzustellen.

Die Frage, warum sich das Fibrin aus dem Blutplasma von selbst ausscheide, und wie dasselbe im Blut enthalten sei, hat lange Zeit die Bemühungen der Chemiker in Anspruch genommen. Anfänglich versuchte man aus dem Plasma eine Substanz zu gewinnen, welche wieder gelöst, sich zum zweiten Mal als Gerinnsel ausscheide. Man kam jedoch bei reiflicher Ueberlegung der Sache zu dem Schlusse, dass es etwas Paradoxes hat, im Plasma einen Körper anzunehmen, der durch die sonderbare Eigenschaft charakterisirt wäre, sich aus seiner Lösung auszuscheiden. Denn da das Blut immer nur etwa 1 Procent Fibrin ausscheidet, und es daher

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 73, p. 125. — Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. etc. f. 1849, p. 490.

**) Wien, Academ. Bericht, 1850, December, 492. — Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. etc. f. 1850, p. 564.

wenigstens in Betreff des Fibrins keineswegs als eine übersättigte Lösung anzusehen ist, da ferner einmal aus dem Blut ausgeschiedenes Fibrin sich nicht mehr in demselben löst, so lag eine andere, besonders von Virchow betonte Hypothese näher, die nämlich, dass das Blut überhaupt kein Fibrin enthalte, und dass es überhaupt kein Fibrin in Lösung gebe, sondern nur eine fibrinbildende Substanz, „Fibrinogen“*). Diese Hypothese ward durch neu aufgefundene Thatsachen immer mehr gestützt. Besonders erwarb sich hierin A. Schmidt viele Verdienste. Er fand, dass das Fibrinogen zur Fibrinbildung eines zweiten, besonderen Körpers bedarf. Diesen nannte man „fibrinoplastische Substanz,“ oder „Paraglobulin“.

Beide Körper lassen sich einzeln aus dem Blutplasma darstellen. Durch Vermischen beider lässt sich alsdann Fibrin künstlich erzeugen. Das so dargestellte Fibrin unterscheidet sich in keinem Punkt von dem natürlichen.

Fibrinoplastische Substanz (Paraglobulin) wird nach A. Schmidt gewonnen, indem man Blutplasma mit dem mindestens zehnfachen Volumen möglichst kalten Wassers verdünnt und hierauf Kohlensäure einleitet oder minimale Mengen sehr verdünnter Essigsäure bis zu nahezu neutraler Reaction zusetzt. Der hierbei entstehende flockige Niederschlag ist fibrinoplastische Substanz.

Zur Darstellung des Fibrinogens wird das seines Paraglobulins beraubte Plasma noch weiter verdünnt und dann ein lange andauernder Kohlensäurestrom eingeleitet, oder auch mit Essigsäure bis zu genau neutraler Reaction versetzt. Der hierbei sich bildende, fest an den Wänden und am Boden des Gefäßes haftende Niederschlag ist Fibrinogen.

Ein zweites Darstellungsverfahren des Fibrinogens nach A. Schmidt**) beruht auf dessen Ausscheidung durch ein Gemisch von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether. Das Fibrinogen scheidet sich bei vorsichtigem Zusatz dieser Mischung entweder als flockiger Niederschlag oder als eine Gal-

*) Kühne, Lehrbuch d. physiolog. Chemie, p. 167.

**) Kühne, Lehrbuch d. physiolog. Chemie, p. 170.

lerte aus, die sich nachträglich in klebrigen Häuten an der Glaswand anlegt.

Nach Hoppe-Seyler wird nun mittelst dieser beiden Fibringeneratoren das Fibrin erhalten: Einer der Körper wird in wenig Wasser vertheilt, der andere aus seiner Lösung durch Eintragen von feingepulvertem Chlornatrium ausgeschieden, abfiltrirt, und der noch salzhaltige Rückstand mit dem in Wasser aufgeschwemmten Körper innig gemengt. Durch das noch vorhandene Chlornatrium werden jetzt beide Körper gelöst, um alsbald zu einem unlöslichen Gerinnsel von Fibrin zusammenzutreten. Damit das Gerinnsel reichlich und derb ausfällt, ist es erforderlich, im Verhältniss zur Flüssigkeit viel Fibrinogen zu nehmen, da es nur sehr geringer Mengen der fibrinoplastischen Substanz bedarf, um dasselbe auszuscheiden.

A. Schmidt stellt künstlich Fibrin dar, indem er sowohl Fibrinogen, als auch fibrinoplastische Substanz in sehr verdünntem Alkali löst, beide Lösungen mischt, und bei etwa 20° C. der gegenseitigen Einwirkung überlässt. Im günstigen Fall bildet sich nach einigen Stunden eine Fibringallerte, die sich beim Umschütteln zu festen Flocken zusammenzieht. Nach Schmidt's Erfahrung missglückt dieser Versuch oft.

Zur Darstellung von Casein fand ich die (p. 27 angegebene) Methode nach J. v. Liebig als die beste. Ein nach dieser Methode dargestelltes Casein entspricht wohl allen Anforderungen, die man an einen chemisch reinen Körper stellen kann. Zu meinen Untersuchungen mit Casein wurde ein nach besagter Methode hergestelltes Präparat verwendet.

Die Methoden zur Bereitung von Pflanzen-Albumin, Pflanzen-Fibrin und Pflanzen-Casein (Legumin), wie sie J. v. Liebig angibt (vgl. p. 23 ff.) halte ich für die zweckmässigsten. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie trotz ihrer Einfachheit und trotz des geringen Zeitaufwandes, den sie erfordern, doch möglichst reine Präparate liefern.

Die bei meinen Versuchen in Anwendung gekommenen Präparate von Albumin, Fibrin und Casein aus Pflanzen wurden von mir nach diesen Methoden dargestellt.

II.

Die von der hohen philosophischen Fakultät gewünschte kritische Zusammenstellung der Eigenschaften der plastischen Nährstoffe des Thier- und Pflanzenreichs glaubte ich am zweckmässigsten auf die Weise zu unternehmen, dass ich die Eigenschaften der einzelnen Gruppen (Eier-, Blut- und Pflanzen-Albumin, Blut- und Pflanzen-Fibrin, Thier- und Pflanzen-Casein) vergleichungsweise zusammenstellte, um etwa aus den auf diese Weise erhaltenen Resultaten Schlüsse ziehen zu können, bis zu welchem Grad die Aehnlichkeit oder Identität der betreffenden Substanzen sich erstreckt.

Die Lösungen von Eier-, Blut- und Pflanzen-Albumin coaguliren beim Erhitzen bis auf etwa 70° C.; je verdünnter jedoch die Lösung, desto höher muss die Temperatur sein, um Gerinnung herbeizuführen. Wird eine durch Erhitzen zum Coaguliren gebrachte Albumin-Lösung filtrirt, so gibt das Filtrat bei Zusatz von Essigsäure noch eine Spur von Fällung. Daraus folgt, dass durch Erhitzen das Albumin nicht vollständig gefällt wird. Ganz vollständig wird es jedoch ausgefällt, wenn während des Erhitzens einige Tropfen Essigsäure bis zur deutlich sauern Reaction hinzugesetzt werden. Beim Gerinnen des Eier-Albumins sowohl als auch beim Gerinnen des Blut-Albumins wird Schwefelwasserstoff frei; bei Gerinnung des Pflanzen-Albumins jedoch nicht. Von Blut-Albumin behaupten manche Chemiker*), dass es beim Gerinnen keinen Schwefelwasserstoff entwickle. Diesen Versuch

*) Strecker, Lehrbuch der organ. Chem. p. 831.

stellte ich an, indem ich frische Lösung von Blut - Albumin (in Wasser) in einem ziemlich grossen Proberöhrchen erhitze, das mit einem von Bleipapier umwickelten Stöpsel verschlossen ward. Beim Gerinnen der Albumin - Lösung bräunte sich deutlich das Bleipapier.

Bei Anwendung von Pflanzen-Albumin blieb das Papier unverändert.

Neutralsalze oder auch sehr verdünnte Säuren erniedrigen den Gerinnungspunkt einer Albumin - Lösung, während derselbe durch geringe Mengen freier oder kohlensaurer Alkalien bedeutend erhöht wird.

Ganz verhindert wird ihre Coagulation durch Zusatz einer hinreichenden Menge freien Alkalis oder auch organischer Säuren. Die neutralen Lösungen der genannten Albumine werden gefällt durch: Gerbsäure, Alkohol, Kreosot, Anilin und Chloralhydrat; der durch letzteres entstandene Niederschlag ist im Ueberschusse des Reagens wieder löslich. Wird der durch Alkohol in Albumin - Lösungen erzeugte Niederschlag sogleich filtrirt, so löst er sich wieder in Wasser. Lässt man ihn aber längere Zeit in Alkohol stehen, so bildet sich coagulirtes Albumin, das sich in Wasser nicht mehr löst.

Eier - Albuminlösung wird von Aether gefällt, Blut- und Pflanzen-Albumin dagegen nicht.

Albumin - Lösungen werden von fast allen Mineralsäuren gefällt.

Frisch bereitete (durch Verbrennen von Phosphor in atmosphärischer Luft) Phosphorsäure bringt in den drei genannten Albumin - Lösungen anfänglich einen geringen Niederschlag hervor, der sich aber sogleich wieder löst; erst auf Zusatz von einem Ueberschuss an Phosphorsäure wird die Fällung bleibend. Diese Eigenschaft verlor die Phosphorsäure nicht, auch nachdem sie 14 Tage gestanden war. Diese Erfahrung steht im Widerspruch mit einer Angabe Engelharts, wonach eine durch Verbrennen von Phosphor bereitete in Wasser gelöste Phosphorsäure die Eigenschaft,

Albumin-Lösung zu fällen verliere, nachdem sie einige Tage gestanden.

Phosphorsäure, aus Knochen bereitet, bringt in neutralen Albumin-Lösungen keinen Niederschlag hervor.

Glycerin bringt nur in alkalischer Albumin-Lösung einen Niederschlag hervor, Cyankalium nur in essigsaurer.

Albumin-Lösungen werden von den meisten Metalloxyden gefällt.

Basisch essigsaures Bleioxyd fällt Albumin-Lösung, neutrales essigsaures Bleioxyd jedoch nicht.

Von Quecksilberchlorid werden Albumin-Lösungen gefällt. Dieses Verhalten des Albumins gegen Sublimat benutzte man dazu, um Eiweiss als Gegengift bei Vergiftungen mit löslichen Quecksilberpräparaten anzuwenden. Eine bedeutende Beschränkung muss jedoch diese Anwendung erleiden, nachdem man weiss, dass Albumin-Lösungen, die mit einer Verbindung von Jod, Chlor oder Brom und einem Alkalimetal versetzt sind, durch Sublimatlösung je nach dem geringern oder grössern Gehalt der genannten Salzlösungen nur theilweise oder gar nicht gefällt werden. Da sich nun im Magen eine nicht unbedeutende Quantität Kochsalz in Lösung befindet, so wird die Bildung einer unlöslichen Verbindung des Albumins mit dem Sublimat sehr beeinträchtigt.

Weder arsenige noch schwefelige Säure bringen in Albumin-Lösungen einen Niederschlag hervor.

Die essigsauren Albumin-Lösungen werden durch Kochsalzlösung und andere neutrale Alkalisalze (z. B. schwefelsaures Natron) gefällt. Von mehreren Chemikern*) wird behauptet, dass auch in alkalischen Albumin-Lösungen diese Salze einen Niederschlag hervorbringen, und dass auch umgekehrt Albumin-Lösungen, die mit jenen Salzen gesättigt

*) Virchow: Annal. d. Chem. u. Pharm. von J. v. Liebig und Fr. Wöhler, Bd. 111, p. 343; Jahresber. über d. Fortschritte d. Chem. etc. f. 1854, p. 669; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, p. 940; Strecker, Lehrb. der organ. Chem. p. 831.

sind, durch Kalilauge gefällt werden. Ich prüfte zu wiederholten Malen dieses Verhalten alkalischer Albumin-Lösungen gegen Chlornatrium und Glaubersalz, konnte aber niemals einen Niederschlag beobachten. Ebenso wenig konnte ich in mit besagten Salzen gesättigten Albumin-Lösungen durch Kalilauge einen Niederschlag erhalten, wohl aber durch Essigsäure.

Durch gelindes Erwärmen mit Alkalien werden alle drei Albumin-Lösungen in die unlösliche Modification verwandelt, welche jedoch in den Alkalien gelöst bleibt, aber durch Neutralisation mit Essigsäure sogleich gefällt werden kann. Ueberschüssige Essigsäure löst den Niederschlag zum Theil wieder auf.

Wasserstoffsuperoxyd wird weder durch Eier- noch durch Blut- noch durch Pflanzenalbumin zersetzt. Hiervon überzeugte ich mich dadurch, dass ich Albumin-Gerinnsel 18 Stunden lang unter Wasserstoffsuperoxyd brachte; nach Verlauf dieser Zeit wurde eine hinzugebrachte verdünnte, angesäuerte Chamäleonlösung sogleich entfärbt, woraus folgt, dass das Wasserstoffsuperoxyd durch Albumin-Gerinnsel keine Zersetzung erlitten hat.

Verdünnte Albumin-Lösungen bewirken eine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Durch Ferrocyankalium und Ferridcyankalium werden nur essigsaure Albumin-Lösungen gefällt; neutrale und alkalische Lösungen bleiben unverändert.

Durch Baryt-, Kalk- und Strontianhydrat in sehr verdünntem Zustand werden neutrale Albumin-Lösungen nicht gefällt, auch nicht beim Erwärmen. Durch concentrirte Lösungen dagegen entsteht eine ziemlich bedeutende Trübung, die besonders beim Erwärmen stärker wird, aber auf Zusatz von Essigsäure verschwindet.

Schwefelsaure Magnesia und schwefelsaure Thonerde bringen in neutralen Albumin-Lösungen keinen Niederschlag hervor, wohl aber in alkalischer und essigsaurer. In neutralen Lösungen entsteht erst beim Erhitzen ein Niederschlag.

Chromchlorid bringt in neutraler, alkalischer und essig-saurer Albumin-Lösung einen Niederschlag hervor.

Quecksilbercyanid bringt in Albumin-Lösungen keinen Niederschlag hervor.

Platinchlorid erzeugt ein gelbes Coagulum.

Der Ansicht, dass frisch gefällte Metalloxyde in noch feuchtem Zustande durch eine Albumin-Lösung gelöst werden*), kann ich nicht beitreten, nachdem ich zu wiederholten Malen folgende Versuche angestellt:

Eisenvitriol wurde mittelst Kalilauge gefällt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen. Dann wurde Albumin-Lösung zu dem auf dem Filter sich befindenden feuchten Niederschlag gebracht. Die nun durch das Filter hindurchgehende Flüssigkeit wurde mittelst Schwefelammonium auf ihren Gehalt an Eisen geprüft, wobei sich ergab, dass keine Spur Eisen darin enthalten war, indem nämlich Schwefelammonium keine schwarze Trübung, von Schwefeleisen herrührend, verursachte. Derselbe Versuch wurde mit Kupfervitriol angestellt. Eine Lösung desselben wurde ebenfalls mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag aufs Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen, worauf sogleich Albumin-Lösung hinzugebracht wurde. Die ablaufende Flüssigkeit brachte weder mit Schwefelammonium eine schwarze Trübung, noch mit Ammoniak eine blaue, noch mit Ferrocyankalium eine braune Färbung hervor. Es wurde also weder von dem Eisen- noch von dem Kupferniederschlag durch Albumin-Lösung etwas aufgelöst. Es wurden auch bei diesem Versuch Eier-Blut- und Pflanzen-Albumin angewendet, welche ganz gleiches Resultat ergaben.

Albumin-Lösungen geben mit Eisenoxydsalzen einen rostgelben, mit Eisenoxydulsalzen einen gelblichweissen, mit Kupfersalzen einen blaugrünen Niederschlag.

Von dem Niederschlag, den schwefelsaures Kupferoxyd in Albumin-Lösung erzeugt, behauptet Mitscherlich**)

*) Berzelius, Lehrb. d. Chem. Bd. 9, p. 34.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. v. J. v. Liebig u. Fr. Wöhler, Bd. 24, p. 266.

dass er eine Verbindung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd mit Albumin sei. Diesen Niederschlag bereitete ich mir mittelst Eier-, Blut-, und Pflanzen-Albumin. Jeder der drei Niederschläge wurde einzeln auf ein Filter gebracht und so lange mit destillirtem Wasserausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Ammoniak nicht mehr gebläut wurde, dann bei einer Temperatur von 100° getrocknet und fein pulverisirt.

Hierauf wurde eine Quantität des Pulvers in Salpetersäure gekocht und die entstandene Lösung mit Chlorbaryum versetzt, wobei kaum eine Spur von einer Trübung entstand, was beweist, dass keine Schwefelsäure vorhanden war. Eine andere Probe war durch Verbrennen mit Kupferoxyd angestellt, wobei keine Entwicklung von schwefeliger Säure zu bemerken war. Es enthält demnach der durch schwefelsaures Kupferoxyd in Albumin-Lösungen entstehende Niederschlag keine Schwefelsäure, ist daher auch nicht als eine Verbindung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd mit Albumin zu betrachten, sondern etwa als ein Kupfer-Albuminat.

Kalilauge bewirkt in Albumin-Lösungen eine partielle Zersetzung, es tritt nämlich ein kleiner Theil des Schwefelgehaltes aus dem Albumin und bildet Schwefelkalium, was leicht zu erkennen ist, indem man die Lösung mit ganz wenig neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch dieselbe schwarz (von Schwefelblei herrührend) gefärbt wird. Die Menge des Schwefelkaliums wird um so grösser, je mehr die kalische Lösung erwärmt wird. Jedoch geht diese Abscheidung des Schwefels nur bis zu einem gewissen Grad; es kann also aus Albumin durch Kochen mit Kalilauge nicht aller Schwefel ausgeschieden werden.

Albumin-Lösungen oder auch Albumin im trockenen Zustand mit concentrirter Salzsäure gekocht, erzeugen eine indigoblaue Flüssigkeit. Diese Reaction gelang mir nur unter folgenden Bedingungen: Wurde zu wenig Salzsäure angewandt, so erhielt ich eine trübe, weisslichbraune Masse. Verdünnte Salzsäure in gehöriger Quantität erzeugte eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit. Bei Anwendung von überschüssiger concentrirter Salzsäure gelang die Reaction am vollständigsten.

Beim Erhitzen zeigt sich allmählig eine schöne Lilafarbe, und die Lösung wird ganz klar. Bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entstand eine bedeutende weissgraue Trübung. Angesäuerte Albumin-Lösungen zeigten die Reaction schon bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Salzsäure. Alkalische Albumin-Lösungen mussten sehr stark erhitzt werden.

Concentrirte Salpetersäure bringt in Albumin-Lösungen einen Niederschlag hervor, der sich aber im Ueberschuss der Salpetersäure besonders beim Erhitzen wieder löst, wobei die Lösung deutlich gelb gefärbt wird (unter Bildung der sog. Xanthoproteinsäure). Dieselbe gelbe Lösung entsteht beim Erhitzen von getrocknetem Albumin mit concentrirter Salpetersäure.

Wässrige Jodlösung bewirkt in Albumin-Lösungen gelbe Färbung, aber nur in neutralen, und noch besser in essigsauren Lösungen. Beim Erwärmen verschwindet die Farbe wieder und erscheint beim Erkalten nicht mehr. Alkalische Albumin-Lösungen geben diese Reaction mit Jod nicht.

Jene alkalische Kupfervitriollösung, die auch zur Zuckerprobe verwendet wird, ertheilt Flüssigkeiten, die Eier-, Blut- oder Pflanzen-Albumin enthalten, eine schön violette Färbung.

Enthält die Flüssigkeit ziemlich viel Albumin, so erscheint diese Reaction schon in der Kälte, bei einem geringen Gehalt an Albumin aber erst beim Erwärmen. Durch Zusatz von Säure verschwindet die Farbe, während zugleich auch ein Niederschlag entsteht. Durch Neutralisation mit Kalilauge dagegen verschwindet der Niederschlag, und es erscheint wieder die violette Farbe.

Eier-Blut- und Pflanzen-Albumin mit einer ganz geringen Menge Zucker und ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine schön purpurviolette Färbung. Diese Reaction gelang mir am besten in folgender Weise: In ein Porzellanschälchen wurde etwas Albumin, einige wenige Tropfen Zuckerlösung, und ziemlich viel verdünnte Schwefelsäure gebracht. In der Kälte zeigte sich keine Reaction. Dagegen setzte sich beim Erhitzen an den Wänden des Porzellanschälchens ein Schaum an, der sich nach und nach sehr schön purpurviolett färbte.

Eine Pflanzen - Albumin - Lösung, die zu diesem Versuch verwendet wurde, war, da sie aus Weizenmehl dargestellt worden, mit ganz wenig Stärkmehl verunreinigt. Es wurde daher keine Zuckerlösung zugesetzt, sondern durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Stärkmehl bildete sich beim Erhitzen Zucker, und es zeigte sich die Reaction vollständig.

Ueber das sogenannte Millon'sche Reagens sind die Ansichten der Chemiker getheilt, indem die Einen das Gelingen der Reaction von der Gegenwart von Quecksilberoxydul abhängen lassen, während Andere behaupten, dass die Reaction auch ohne Gegenwart von Quecksilberoxydul gelinge. Kühne und Rudneff*) haben hierüber Untersuchungen angestellt, und sind zu folgendem Resultat gekommen: Es kommt nur darauf an, dass die salpetersaure Quecksilberoxydlösung keinen Ueberschuss an Salpetersäure enthält. Eine solche Lösung färbt an und für sich bei längerem Kochen keine Albumin-Lösung deutlich roth, sondern höchstens orange, alle werden aber sehr bald stark purpurroth, sobald einige Tropfen höchst verdünnter rauchender Salpetersäure hinzugefügt werden.

Ich habe diesen Versuch mit Eier-Blut- und Pflanzen-Albumin vorsichtig wiederholt, und es stimmen die Resultate meiner Untersuchungen ganz mit den eben angeführten Beobachtungen von Kühne und Rudneff überein.

Eine Elementaranalyse, die von mir angestellt wurde, ergab eine procentische Zusammensetzung, die mit den bisher veröffentlichten ganz nahe übereinstimmt. Es wurde gefunden für:

	Eier-Albumin.	Blut-Albumin.	Pflanzen-Albumin.
C	54,004	53,500	54,980
N	16,550	15,602	15,842
H	6,992	7,140	7,310
O	22,824	22,456	20,647
S	1,630	1,302	1,221
	100,000	100,000	100,000

*) Archiv für pathol. Anat. Bd. 33, p. 71; Zeitschrift für analyt. Chem. von Fresenius, Jahrg. 1865, Bd. 4 p. 449.

Auch wurde der Procentgehalt an unorganischen Bestandtheilen bestimmt:

Eier-Albumin hinterliess 2,164 Proc. Asche, Blut-Albumin: 1,258 Proc., und Pflanze-Albumin: 3,60 Proc.

Endlich wurden Eier-, Blut- und Pflanzen-Albumin auf ihre Hygroskopicität geprüft, ein Verhältniss, welches bis jetzt meines Wissens noch nicht in den Kreis der Betrachtung für diese Substanzen gezogen worden ist. Nachdem die Präparate bei 100° C. gehörig getrocknet waren, wurden gewogen:

2 Grm. Eier-Albumin, 1,5 Grm. Blut-Albumin, und 1,5 Grm. Pflanzen-Albumin. Diese Mengen wurden auf Uhren-gläsern unter weiten Glas-cylindern über Wasser gebracht und so lange täglich gewogen, bis keine Gewichtszunahme mehr beobachtet wurde.

Bei Eier-Albumin war nach Verlauf von 17 Tagen keine Gewichtszunahme mehr zu bemerken; es wog dann: 3,107 Grm., hatte also 55,35 Proc. Wasser aufgenommen.

Nach 14 Tagen nahm das Blut-Albumin an Gewicht nicht mehr zu; es wog: 1,930 Grm., hatte demnach 28,66 Proc. Wasser aufgenommen. Pflanzen-Albumin hörte nach 12 Tagen auf Wasser aufzunehmen; es wog dann: 1,922 Grm. hatte also 28,13 Proc. Wasser aufgenommen.

Diese Prüfung auf Hygroskopicität wurde bei einer Temperatur zwischen 5 und 9° C. vorgenommen.

Ueber den chemischen Vorgang bei der Bildung des Fibrins kann man sich vorläufig kaum eine befriedigende Vorstellung machen. Nach der Entdeckung zweier Fibringeneratoren (vgl. pag. 46) wäre wohl die Frage, warum das Blut-Plasma gerinnt, insofern gelöst, als man nun weiss, dass darin zwei Körper enthalten sind, aus deren Vereinigung das Fibrin hervorgeht. Damit aber diese Vereinigung stattfinde, sind verschiedene Bedingungen erforderlich, welche zufällig im gewöhnlichen Verlauf der Dinge gegeben sind, wenn man das Blut aus der Ader lässt.

Die Gerinnung des Blutes kann durch verdünnte Lösungen von schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und

kohlensauren Alkalien verlangsamt, ja wohl gänzlich gehindert werden. Nach unsern neueren Erfahrungen über die Gerinnung des Blutes ist diese von Denis gemachte Beobachtung dahin zu deuten, dass durch Salzzusätze zum ungeronnenen Aderlassblut nur eine Abscheidung der beiden noch unverbundenen Fibringeneratoren erzielt wird, die sich dann erst nachträglich zur Bildung von Fibrin vereinigen können.

Das geronnene Fibrin löst sich besonders beim Erwärmen sowohl in Essigsäure, als auch in Alkalien und in Ammoniak. Diese Eigenschaft theilt es mit allen coagulirten Eiweisskörpern.

Pflanzen-Fibrin ist bis jetzt noch nicht im gelösten Zustand gefunden worden.

Das zu meinen Versuchen dienende Pflanzen-Fibrin stellte ich nach der (p. 24) angeführten Methode nach J. v. Liebig dar.

Es wurde das Verhalten von Blut- und Pflanzen-Fibrin in kalischer Lösung gegen folgende Reagentien geprüft.

Essigsäure bewirkt in beiden Fibrinlösungen eine Fällung, die sich bei hinreichendem Ueberschuss der Säure wieder löst. Ganz ebenso verhält sich essigsäure Fibrinlösung gegen Kalilauge.

Kalk-, Baryt- und Strontianhydrat geben in kalischen Fibrinlösungen Niederschläge, die aber in Wasser zum grossen Theil löslich sind.

Arsenige Säure bewirkt in Fibrin-Lösungen einen Niederschlag.

Quecksilbercyanid und Platinchlorid geben keine Veränderung. Alkohol und Aether fällen Fibrin-Lösungen.

Gerbsäure, Kreosot, Glycerin und Cyankalium bringen keine Niederschläge hervor.

Quecksilberchlorid erzeugt einen orangegelben Niederschlag; bei Gegenwart einer Verbindung von Jod, Chlor oder Brom mit einem Alkali verschwindet der Niederschlag um so länger, je mehr von den letzteren Salzen in der Lösung enthalten ist.

Blut- und Pflanzen-Fibrin werden ebenso wie Eier-,

Blut- und Pflanzen-Albumin durch Lösung in Kalilauge theilweise zersetzt, indem nämlich ein kleiner Theil des Schwefelgehaltes austritt und zu Schwefelkalium wird. In dieser Beziehung stellte ich mit beiden Fibrin-Lösungen denselben Versuch an wie mit Albumin (p. 53) und fand bei einem Niederschlag in kalischer Fibrin-Lösung, die kurze Zeit erhitzt worden war, ebenfalls einen geringeren Procentgehalt an Schwefel als bei Fibrin, das nicht in Kalilauge gelöst war. Auch wurde die Lösung durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd schwarz gefärbt.

Höchst interessant sind die Versuche, welche J. v. Liebig und Scherer mit Blut-Fibrin anstellten. Sie kamen durch dieselbe zu dem Resultat, dass Fibrin, welches einige Zeit lang in feuchtem Zustand der Luft ausgesetzt wird, eine Veränderung erleidet, die ihren Grund in der Einwirkung des Sauerstoffs auf Fibrin hat. Sie beweisen durch ihre Versuche, dass das einmal im festen Zustand ausgeschiedene Fibrin ein in steter Veränderung und Umsetzung seiner Elemente begriffener Körper ist, der fortwährend Sauerstoff aufnimmt und dafür Kohlensäure bildet. Diesen Versuch übertrug ich auch auf Pflanzen-Fibrin, indem ich in eine mit Sauerstoff gefüllte und durch Quecksilber gesperrte Glasröhre etwas frisch aus Weizenmehl bereiteten Kleber brachte. Nach zwei Tagen wurde die Röhre auf ihren Gehalt an Kohlensäure geprüft, und es brachte Kalkwasser eine sehr deutliche milchartige Trübung von kohlensaurem Kalk hervor, ein Beweis dafür, dass sich Kohlensäure gebildet hatte.

Es ist also auch Pflanzen-Fibrin (in seinem Zustand als Kleber) ein in steter Umsetzung begriffener Körper, der Sauerstoff aufnimmt und dafür Kohlensäure entwickelt.

Einen anderen nicht minder interessanten Versuch stellen J. v. Liebig und Scherer über das Verhalten des Blut-Fibrins gegen Salpeterlösung an *). Sie fanden, dass Fibrin

*) Denselben Versuch erwähnt auch Denis in seinem „Essay sur le sang humain,“ und in einer brieflichen Mittheilung an J. v. Liebig.

aus venösem Blut, mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Salpeter vermischt, dann mit dem vierfachen vom Gewicht des Fibrins mit Wasser und $\frac{1}{50}$ mit Kali oder Natron versetzt, nachdem man es bei einer Temperatur von 28 bis 30° R. einige Zeit sich selbst überlassen hatte, sich löst. Die so erhaltene abfittirte Flüssigkeit verhielt sich chemisch ganz wie Eiweiss: coagulirte beim Erhitzen, wurde durch Weingeist gefällt und gab mit Sublimat und basisch essigsaurem Bleioxyd die bekannten Niederschläge.

Auch diesen Versuch übertrug ich auf Pflanzen-Fibrin, indem ich Kleber auf dieselbe oben beschriebene Weise behandelte. Es wurde ebenfalls eine Flüssigkeit erhalten, die beim Kochen coagulirte, durch Gerbsäure, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, basisch essigsaures Blei, und mit Essigsäure versetzt durch Ferrocyankalium und Ferridcyankalium Niederschläge gab.

Diese Versuche bestätigen deutlich die Möglichkeit, Thier- und Pflanzen-Fibrin in den Zustand von Thier- und Pflanzen-Albumin überzuführen, ihm also die charakteristischen Eigenschaften des Albumins, die Löslichkeit, Gerinnbarkeit u. s. w. zu geben. Sie beweisen ferner, dass Fibrin und Albumin offenbar ihre Elemente auf verschiedene Weise geordnet enthalten, ihrer Zusammensetzung nach aber identisch sind.

Die beiden angeführten Versuche mit Blut-Fibrin gelangen J. v. Liebig und Scherer nicht mit Blut-Fibrin, das einige Zeit in feuchtem Zustand der Luft ausgesetzt war, auch nicht mit Blut-Fibrin, das einige Zeit mit Weingeist digerirt worden war.

Ebenso gelangen mir dieselben Versuche nicht mit reinem Pflanzen-Fibrin, das durch Kochen von Kleber mit verdünntem Weingeist erhalten war, sondern nur mit Kleber.

Aehnliche Beobachtungen lassen sich an Blut-Fibrin machen bei seinem Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd. Letzteres wird von frischem, feuchten Fibrin durch sogenannte Contactwirkung zersetzt, und zwar ziemlich lebhaft; dagegen hat Fibrin, das einige Zeit im feuchten Zustand der Luft ausgesetzt war, oder Fibrin, das kurze Zeit gekocht

oder mit Weingeist digerirt worden war, keine Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd.

Ich prüfte auch das Verhalten des frischen Klebers und des reinen Pflanzen-Fibrins gegen Wasserstoffsuperoxyd, und ersah, dass weder Kleber noch reines Pflanzen-Fibrin das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

Ich beobachtete nämlich, dass Wasserstoffsuperoxyd, unter welches Kleber oder reines Pflanzen-Fibrin gebracht war, auch nach längerem Stehen eine angesäuerte Chamäleonlösung ziemlich schnell entfärbt.

Noch eine andere sehr merkwürdige Beobachtung hat J. v. Liebig gemacht. Er fand nämlich, dass wohl ausgewaschenes Blut-Fibrin mit Wasser übergossen, so dass es davon ganz bedeckt ist, in einem verschlossenen Gefäss an einem warmen Ort sich selbst überlassen, sehr bald in Fäulniss übergeht, und dass es sich nach etwa drei Wochen beinahe ganz zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit löst, die sich von einer Albumin-Lösung nicht unterscheiden lässt.

Ebenso überliess ich Kleber mit Wasser ganz übergossen an einem warmen Ort in einem verschlossenen Gefäss sich selbst. Der stinkende Geruch, welcher bald entstand, bewies, dass der Kleber in Fäulniss überging. Nach ungefähr drei Wochen war ein grosser Theil des Klebers in eine Lösung übergegangen, welche beim Kochen gerann, durch Gerbsäure, Alkohol, basisch essigsaures Blei gerann, sich also verhielt wie eine Albumin-Lösung.

Blut- und Pflanzen-Fibrin zeigen ganz dasselbe Verhalten wie Eier-, Blut- und Pflanzen-Albumin gegen folgende Reagentien: Gegen concentrirte Salzsäure und concentrirte Salpetersäure beim Kochen, gegen wässrige Jodlösung, ferner gegen Zucker mit verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen, dann gegen alkalische Kupfervitriollösung und das Millon'sche Reagens.

Nachdem die beiden Fibringeneratoren entdeckt und anerkannt waren, untersuchte man dieselben auch auf ihre Eigenschaften, und man kam zu dem Resultat, dass beide Körper sich chemisch beinahe völlig gleichen. Sie sind un-

löslich in reinem luftfreiem Wasser, dagegen löslich beim Schütteln mit Luft, und besonders beim Durchleiten von reinem Sauerstoff. Kohlensäure fällt sie aus dieser Lösung. In schwacher Chlornatriumlösung, in sehr verdünnten Alkalien und kohlensauren Alkalien, sowie auch in verdünnten Säuren sind sie löslich. Durch genaue Neutralisation werden sie wieder gefällt, die alkalische Lösung auch durch überschüssige Kohlensäure. Ihre Lösungen gerinnen nicht in der Hitze. Gegen concentrirte Säuren und Metallsalze verhalten sie sich wie alle übrigen Eiweisskörper. Auf Wasserstoffhyperoxyd haben beide eine zersetzende Wirkung. Als unterscheidendes Merkmal könnte man anführen, dass der durch Kupfervitriol entstehende Niederschlag beim Paraglobulin im Ueberschuss des Reagens löslich, beim Fibrinogen unlöslich ist. Als weiteres Unterscheidungsmoment mag wohl auch der Umstand dienen, dass Fibrinogen von den Fällungs- und Lösungsmitteln zur Erreichung desselben Zweckes mehr bedarf, als Paraglobulin.

Das Ergebniss der mit Blut- und Pflanzen-Fibrin angestellten Elementaranalysen stimmt wie jene der Albumine ebenfalls sehr nahe mit den bisher von vielen Chemikern erhaltenen Resultaten überein. Als procentige Zusammensetzung ward gefunden für:

	Blut-Fibrin	Pflanzen-Fibrin
C	52,402	53,816
N	18,070	16,035
H	7,027	7,303
O	21,286	21,803
S	1,215	1,043
	100,000	100,000

Die Asche des Blut-Fibrins betrug 1,291 Procent, die des Pflanzen-Fibrins 1,15 Procent.

Die Hygroskopicitäts-Versuche mit Blut- und Pflanzen-Fibrin ergaben folgende Resultate:

1,5 Grm. bei 100° getrocknetes Blut-Fibrin nahmen nach 8 Tagen an Gewicht nicht mehr zu; das Gewicht betrug nach dieser Zeit: 1,800 Grm.; es wurden also 20 Procent Wasser aufgenommen.

1,5 Grm. Pflanzen-Fibrin, ebenfalls bei 100° getrocknet hörten nach 6 Tagen auf an Gewicht zuzunehmen. Sie wogen dann: 1,760 Grm. Das Pflanzen-Fibrin hat also während dieser Zeit 17,33 Procent Wasser in sich aufgenommen.

Diese Versuche wurden bei derselben Temperatur (5—9° C.) wie die Versuche mit Albumin angestellt.

Casein und Legumin-Lösungen werden ähnlich den Albumin-Lösungen durch Alkohol, Gerbsäure, Mineralsäuren und Metallsalze gefällt, aber auch durch organische Säuren, was beim Albumin nicht der Fall ist.

Chlorcalciumlösung bewirkt in kalischen Casein- und Leguminlösungen beim Erhitzen einen Niederschlag, ebenso verhält sich schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia.

Eine sehr merkwürdige, charakteristische Eigenschaft der Casein- und Legumin-Lösungen ist ihre Gerinnbarkeit durch sogenannten Laabmagen, eine Schleimhaut vom Magen der Kälber. Die Ausscheidung des Caseins und Legumins erfolgt hierdurch am schnellsten bei einer Temperatur von etwa 40 bis 50°. Der chemische Vorgang, der bei dieser Gerinnung durch Laab stattfindet, ist bis jetzt noch nicht endgültig erklärt. Als beste Erklärung dürfte wohl die Ansicht gelten, dass der Laabmagen resp. die Schleimhaut desselben ein Ferment enthält, welches durch Erzeugung von Milchsäure die Umwandlung des gelösten Caseins und Legumins in die unlösliche Modification bewirkt*).

Sowohl Casein- als auch Legumin-Lösungen bewirken eine Drehung der Polarisationssebene des Lichtes nach links.

In sehr verdünnten Säuren ist Casein und Legumin löslich; aus diesen Lösungen werden sie durch Ferrocyankalium und Ferridcyankalium gefällt.

Geringe Mengen von Kalk-, Baryt- und Strontian-Hydrat fällen Casein- und Legumin-Lösungen nicht; aber ein kleiner Ueberschuss dieser Reagentien bewirkt sogleich Fällung.

*) Gorup-Besanez, Lehrbuch der organischen Chemie.

Sowohl Casein- als Legumin-Lösungen gerinnen bei längerem Stehen an der Luft von selbst, indem sich Milchsäure bildet. Am Besten geht diese Gerinnung vor sich bei einer Temperatur von 15 bis 20°. Durch Einleiten von Kohlensäure wird die Gerinnung beschleunigt.

Die Lösungen von Thier- und Pflanzen-Casein werden durch Weinsäure und Oxalsäure gefällt. Ein Ueberschuss der beiden Säuren löst jedoch die Fällung wieder auf. Diese sauren Lösungen aber werden von Neuem zum Gerinnen gebracht durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure.

Von allen Eigenschaften des Caseins fand ich die grösste Verschiedenheit in den Angaben bezüglich seiner Löslichkeit, und des Verhaltens einer Casein-Lösung zu Säuren. So gibt z. B. Simon*) an, dass Casein in Wasser ziemlich leicht löslich sei, und dass schon $\frac{1}{2}$ Tropfen Essigsäure in einer wässrigen Casein-Lösung eine deutliche Trübung hervorbringe. Berzelius**) dagegen behauptet, dass das Casein in bedeutender Menge in Wasser löslich sei, und dass es mit wenig Säure eine in Wasser lösliche, mit mehr Säure jedoch eine in Wasser sehr schwer lösliche Verbindung eingehe, aus der sich aber die Säure wieder auswaschen lasse, so dass sie löslich wird.

Bei meinen Untersuchungen über die Löslichkeit des Caseins und Legumins fand ich, dass sowohl reines Casein, als auch Legumin in grösserer Menge von verdünnter Essigsäure, verdünnter Salzsäure, verdünnter Weinsäure und Oxalsäure gelöst werden als von Wasser.

Erinnern wir uns übrigens an die wichtige und allgemein als richtig anerkannte Beobachtung J. v. Liebig's, dass nämlich solche Casein-Lösungen in verdünnten Säuren durch Zusatz einer Lösung eines kohlen-sauren Alkalis gefällt werden, und dass eben diese Fällung in dem Augenblick erfolgt, in welchem die Säure, in der sich das Casein gelöst hält, durch das kohlen-saure Alkali neutralisirt wird, so können

*) In seinem Handb. der angewandt. medic. Chemie, Bd. I, p. 68.

**) In seinem Lehrbuch d. Chemie, Bd. 9, p. 678.

wir hieraus nur den Schluss ziehen, dass reines Casein in Wasser nur sehr schwer löslich sein, und also seine Lösung nur bei Gegenwart von anderen Substanzen erfolgen kann.

Diesen Schluss muss ich auch für Legumin in Geltung nehmen, da ich fand, dass eine Legumin-Lösung in sehr verdünnter Essigsäure gefällt wurde, sobald die saure Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Natron neutralisirt war.

Reines Casein und Legumin sind also in Wasser schwer lösliche Substanzen; lösliches Casein oder Legumin kann nur eine Verbindung von reinem Casein oder Legumin mit Kali, Natron oder Kalk sein.

Nach diesen Erfahrungen gestaltet sich die Erklärung der Coagulation von Casein- und Legumin-Lösung durch Säuren dahin, dass nämlich dieselbe erfolgt, indem sich Kali, Natron oder Kalk, an die das Casein oder Legumin gebunden ist, und die deren Löslichkeit bedingten, mit der Säure verbinden, worauf das aus der Lösung ausgeschiedene Casein oder Legumin als eine in Wasser schwerlösliche Substanz nicht länger gelöst bleiben kann, und desshalb als Coagulum niederfällt.

Auf dieselbe Weise erklärt sich nun auch das von selbst Gerinnen der Milch und Legumin-Lösung bei längerem Stehen, indem nämlich hierbei eine ganz kleine Menge Milchsäure gebildet wird, welche die ganz geringe Menge Kali, Natron oder Kalk sättigt, von welcher letzteren Substanzen nur eine sehr geringe Quantität hinreichte, um eine ungemein grosse Menge Casein oder Legumin in Lösung zu erhalten.

Der Schluss, der demnach für die Löslichkeit des Caseins und Legumins zu ziehen ist, lautet: Beide lösen sich sowohl in alkalischen Flüssigkeiten, als auch in sehr verdünnten Säuren, aber nicht in Wasser.

Gegen concentrirte Salzsäure und Salpetersäure, gegen wässrige Jodlösung, ferner gegen Zucker mit Schwefelsäure, alkalische Kupfervitriollösung, und gegen das Millon'sche Reagens verhalten sich Casein und Legumin ganz ebenso wie Albumin und Fibrin.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass durch neuere Untersuchungen die Annahme des Caseïns als eines besonderen Eiweissstoffes sehr in Frage gestellt ward, indem es gelungen ist, sämtliche Eiweissreactionen der Milch an den künstlichen Lösungen der Alkalialbuminate nachzuweisen. Es erscheinen demnach alle dem Caseïn als specifisch zugeschriebenen Reactionen als sehr einfach und verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die Milch eine Lösung von Albumin, phosphorsaurem Kali, und einiger durch Gährung freie Säure liefernder Stoffe (z. B. Milchzucker) enthält. Das Verhalten des Albumins erleidet nämlich bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali eine wesentliche Veränderung (nach Rollet). Reine Albuminlösung wird, wenn sie keinen Ueberschuss von freiem oder kohlensaurem Alkali enthält, sowohl durch die kleinste Menge Essigsäure und Milchsäure, als auch durch Kohlensäure gefällt; ist aber zugleich phosphorsaures Alkali in der Lösung, so erzeugt Kohlensäure überhaupt keine Ausscheidung, und Essigsäure nicht eher, als bis die Flüssigkeit schon stark sauer reagirt, nämlich nach der Umwandlung des Phosphates in saures Salz im Moment, wo gerade ein Ueberschuss von Essigsäure vorhanden ist*).

Meine Elementar-Analyse, deren Resultate ebenfalls mit den bereits bekannten übereinstimmen, ergab folgende procentische Zusammensetzung für:

	Thier-Caseïn.	Pflanzen-Caseïn.
C	54,671	53,938
H	7,461	7,162
N	15,776	16,465
O	22,972	21,933
S	1,120	0,502
	100,000	100,000

Bei Thier-Caseïn wurde 1,503 Procent Asche gefunden, bei Pflanzen-Caseïn: 1,8 Procent.

Die Versuche bezüglich der Hygroskopicität lieferten folgende Resultate:

*) Kühne, Lehrbuch der physiologischen Chemie, p. 565 u. 566.

1,4 Grm. Casein wogen nach 10 Tagen: 1,842 Grm hatten also 31,57 Procent Wasser aufgenommen. 1,5 Grm. Legumin wogen nach 3 Wochen: 2,337 Grm. hatten demnach 55,8 Procent Wasser aufgenommen.

Die Resultate meiner Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte, welche man durch Einwirkung verschiedener Reagentien auf die pflanzlichen und thierischen plastischen Nährstoffe erhält, fand ich in keinem erwähnenswerthen Punkt von den bisher von mehreren Chemikern bekannt gegebenen differirend, wesshalb ich glaube, dieselben übergehen zu dürfen.

Ich möchte hier nur den schon oftmals ausgesprochenen Gedanken erwähnen, dass die Zersetzungsprodukte der sogenannten Proteinkörper und die der Kohlehydrate auf eine sehr nahe Verwandtschaft dieser beiden Körperreihen hindeuten. Und in der That gibt es nicht wenig Anhaltspunkte, die das Bestehen eines gewissen Abhängigkeitsverhältnisses der genannten Gruppen sehr wahrscheinlich machen. So lassen z. B. gerade die Zersetzungsprodukte der Proteinkörper den Schluss ahnen, dass diese Körper den Kohlehydraten ihre Entstehung verdanken. Es wäre gewiss unseres Interesses werth, Versuche anzustellen, die uns zu einer genaueren Kenntniss jener Beziehungen verhelfen könnten.

Was die chemische Constitution der sogenannten Proteinstoffe betrifft, so wage ich, obgleich hierüber schon sehr zahlreiche Untersuchungen von vielen Chemikern gemacht wurden, doch nicht eine Vermuthung auszusprechen, indem mich einerseits der Umstand daran hindert, dass es noch nicht endgültig entschieden ist, ob von den unorganischen Bestandtheilen schwefelsaure und phosphorsaure Kalksalze, oder freier Schwefel (und Phosphor) als wesentlich zur Zusammensetzung dieser Körper gehören, und weil sie andererseits sehr leicht und in tief eingreifender Weise zersetzbar sind, so dass es nicht gelingt, aus den Zersetzungsprodukten eine rationelle Formel zu construiren. Nur fortgesetzte Untersuchungen

übes die Verbindungen, welche diese Substanzen eingehen, über ihr Atomgewicht und besonders über ihre Zersetzungsprodukte können uns zu einer bessern Erkenntniss verhelfen. Bevor uns aber nicht ein sicherer Einblick in die chemische Constitution der genannten Körper gegeben ist, bevor wir nicht eine rationelle Formel für dieselbe besitzen, wird es uns nicht ermöglicht sein, ein sicheres, entscheidendes Urtheil über das Verhältniss der plastischen Nährstoffe des Thierreichs zu denen des Pflanzenreichs zu fällen. Die Schale der Gewissheit neigt sich freilich immer mehr und mehr nach dem Schlusse, dass sie identisch sind, und auch die in vorliegender Arbeit enthaltenen Resultate sprechen sehr deutlich für die Ansicht, „dass die eiweissartigen Körper des animalischen Organismus nur Modificationen der im vegetabilischen Organismus bereits erzeugten eiweissartigen Stoffe sind.“

Brittner, August

Ueber sogenannte animalische und vegetabilische Proteinstoffe von Dr.
August Brittner Gekrönte Preisschrift

München 1871

Chem. 45 n

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11002520-0